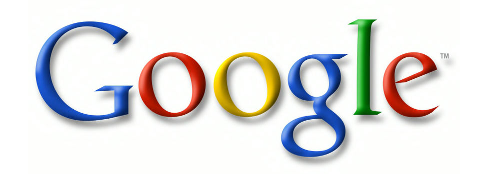


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

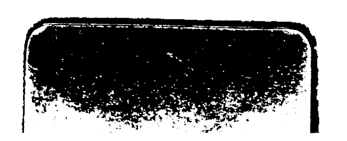
About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Digitized by Google





Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

HP

JUSTUS LIEBIG'S

ANNALEN

DER

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

F. WÖHLER, H. KOPP, A. W. HOFMANN,
A. KEKULÉ,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

BAND 202.

MIT EINER FIGURENTAFEL.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1880.

Digitized by Google



Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 202. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

137932

Digitized by Google

Drittes Heft.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S

ANNALEN DER CHEMIE.

202. Band.

Ueber Phenylnaphtylcarbazol;

von *C. Graebe* und *W. Knecht.*

Zu Anfang des Jahres 1879 berichteten wir *) über einen stickstoffhaltigen Körper, den H. Brunck unter den hochsiedenden Theilen des Steinkohlentheers aufgefunden hat. Auf Grund unserer ersten Resultate bezeichneten wir ihn als ein neues Carbazol $C_{16}H_{11}N$. Wir sprachen schon damals die Vermuthung aus, dafs dasselbe sich von einem der beiden isomeren Phenylnaphtaline in derselben Weise herleite, wie das Carbazol vom Diphenyl. Synthetische Versuche haben die Richtigkeit dieser Ansicht bestätigt. Der neue Körper läfst sich aus dem β-Phenylnaphtylamin genau unter denselben Bedingungen erhalten, bei denen Diphenylamin in Carbazol übergeht. Er hat daher die durch folgende Formel ausgedrückte Constitution :

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{array}\right\rangle NH.$$

Es können nun theoretisch verschiedene isomere Imidophenylnaphtaline existiren, denen allen obige Formel zukommt, je nachdem dieselben sich von dem α- oder β-Phenylnaphtalin und von dem α- oder β-Naphtylamin herleiten. Auch im

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 12, 341.

Digitized by Google

Benzol kommt die relative Stellung des Stickstoffs zur Bindestelle der Kohlenstoffatome noch in Betracht. Ob diese Verbindungen alle ein dem Carbazol analoges Verhalten zeigen werden, ist noch zu entscheiden.

Für das aus dem Theer stammende Imidophenylnaphtalin schlagen wir den Namen Phenylnaphtylcarbazol vor, um die Analogie mit dem Carbazol des Diphenyls hervorzuheben. Für das Phenylnaphtylcarbazol fehlen bisher die Beweise, um mit Bestimmtheit zu entscheiden, von welchem der beiden isomeren Phenylnaphtaline es sich herleitet. Nur die Stellung des Stickstoffs im Naphtalin ist durch die Synthese sicher ermittelt. Auf Grund einiger Thatsachen und theoretischer Betrachtungen läfst sich jedoch eine Anschauung darüber gewinnen, welche von den verschiedenen aufgelösten Formeln die gröfsere Wahrscheinlichkeit für sich hat. Die Ansicht theilen wir am Schlufs unserer Arbeit mit.

Die Möglichkeit, das ueue Carbazol untersuchen zu können, verdanken wir Herrn Brunck, der uns dasselbe in genügender Menge zur Verfügung stellte. Auch erhielten wir von ihm Mittheilung über Beobachtungen, die wir unten anführen werden und die er zum Theil in Gemeinschaft mit Herrn Vischer gesammelt hat. Beiden Herren sagen wir unsern besten Dank für Förderung unserer Untersuchung.

Gewinnung des Phenylnaphtylcarbazols.

Nach Brunck's Beobachtung erhält man beim Sublimiren der Destillationsrückstände des Rohanthracens grünlichgelb gefärbte Blättchen eines stickstoffhaltigen Körpers. Im Rohanthracen sind etwa 2 bis 3 pC. desselben enthalten. Vermuthlich kommt er aber in noch gröfserer Menge in dem sogenannten Pech vor, welches in den Theerdestillationen nach dem Abdestilliren des Anthracens zurückbleibt.

Zur Reinigung der durch Sublimation erhaltenen Masse

Digitized by Google

haben Brunck und Vischer dieselbe zweimal mit siedendem Eisessig ausgezogen, den Rückstand aus Anilin krystallisirt und sublimirt. Der so erhaltene Körper diente zu der ersten analytischen Untersuchung. Wir haben bei der Trennung des neuen Carbazols von den Beimengungen den Eisessig durch Benzin ersetzt und gleichfalls zweimal ausgekocht, wobei wir jedesmal etwa die 10 bis 12fache Menge eines über 100° siedenden Theeröls anwendeten. Der sich nicht lösende Theil wurde aus siedendem Anilin krystallisirt und die sich ausscheidenden Krystalle mit Alkohol ausgewaschen. Die Analyse wie die Darstellung der Präparate zeigten, dafs der so erhaltene, bei 330° schmelzende Körper als rein betrachtet werden kann.

Die leichter löslichen Begleiter des Phenylnaphtylcarbazols haben wir nicht näher untersucht und bisher nur die Gegenwart von Anthracen constatirt.

Die *Analysen* des neuen Carbazols gaben Zahlen, die der Formel $C_{16}H_{11}N$ entsprechen :

1. 0,2256 g gelb gefärbte Substanz gaben 0,7330 CO_2 und 0,1140 H_2O.
2. 0,1995 g gelb gefärbte Substanz gaben 0,6510 CO_2 und 0,0943 H_2O.
3. 0,3668 g gelb gefärbte Substanz gaben 21,5 ccm N bei 17° und 715,8 mm Barometerstand.
4. 0,1984 g über Aetzkali destillirtes weifses Phenylnaphtylcarbazol gaben 0,6449 CO_2 und 0,1000 H_2O.

	Berechnet	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	88,64	88,61	88,90	—	88,65
H	5,07	5,61	5,25	—	5,59
N	6,29	—	—	6,40	—.

Eine mit Wood'scher Legirung nach V. Meyer ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab ein mit obiger Formel übereinstimmendes Resultat. Es wurde zur Erzeugung einer

Digitized by Google

hinreichend hohen Temperatur siedender Fünffach-Schwefelphosphor benutzt.

Angewandte Substanz	0,0432 g
Angewandte Legirung	238 „
Rest an Legirung	105,7 „
Barometerstand	723 mm
Wirksame Säule	37 „
Zimmertemperatur	18°.

	Berechnet	Gefunden
Dichte	7,53	7,42.

Eigenschaften des Phenylnaphtylcarbazols.

Die durch Krystallisation oder Sublimation gereinigte Verbindung besitzt immer eine grünlichgelbe oder goldgelbe Farbe. Wir hielten diese Färbung anfangs für eine charakteristische Eigenschaft des Phenylnaphtylcarbazols. Bei dem weiteren Studium desselben fanden wir aber, dafs demselben das färbende Princip in ähnlicher Weise energisch anhaftet, wie es bei dem Chrysen der Fall ist. Auf verschiedene Weise läfst sich die gelbe Färbung zerstören. Schmilzt man das Phenylnaphtylcarbazol einige Zeit mit Aetzkali zusammen und behandelt dann die Schmelze mit heifsem Wasser, um das Alkali zu entfernen, so erhält man einen farblosen Rückstand, der beim Krystallisiren aus Anilin farblose Blättchen liefert, welche noch alle anderen Eigenschaften des ursprünglichen Körpers zeigen und auch dieselbe Zusammensetzung besitzen. Das Phenylnaphtylcarbazol liefs sich ferner von der färbenden Beimengung durch Ueberführen in das Acetylderivat befreien. Letzteres durch Krystallisation gereinigt liefert beim Zerlegen durch ein Alkali das neue Carbazol vollkommen farblos. Auch wenn man den gelben Körper mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbad einige Zeit erwärmt, so wird durch Wasser der Theil des Phenylnaphtylcarbazols, welcher unangegriffen geblieben ist, in ungefärbtem Zustand ausgefällt.

Digitized by Google

Endlich läfst sich dasselbe auch durch Sonnenlicht bleichen. Eine gesättigte Lösung der gelben Substanz in siedendem Toluol wurde einen Tag lang dem directen Licht der Sonne ausgesetzt und dabei die Lösung heifs erhalten. Beim Erkalten schieden sich dann farblose Krystalle aus.

Das Phenylnaphtylcarbazol sublimirt leicht in Blättchen. Bei 330° schmilzt es und siedet höher als Schwefel. Bei einem Versuch den Siedepunkt zu bestimmen, den Herr Crafts so freundlich war anzustellen, stieg das Thermometer bis ungefähr 450°. Eine genaue Beobachtung war bei dem hohen Schmelzpunkt, der leicht Ursache ist, dafs das Destillationsgefäfs sich verstopft, schwierig. Dafs der Siedepunkt mindestens bei 440° liegt, ergiebt sich auch aus dem des β-Phenylnaphtylamins. Nach einer Bestimmung, die gleichfalls Herr Professor Crafts die Freundlichkeit hatte auszuführen, siedet letzteres bei 395 bis 395,5°. Wenn man dieselbe Siedepunktsdifferenz zwischen dem Phenylnaphtylcarbazol und der um zwei Atome Wasserstoff reicheren Verbindung, aus der es entsteht, annimmt, wie zwischen Carbazol und Diphenylamin, also 44 bis 45°, so ergiebt sich obiger Werth. Das Phenylnaphtylcarbazol siedet also höher als Chrysen, dessen Siedepunkt nach Crafts bei 436° liegt.

Durch Krystallisation aus Lösungsmitteln erhält man das Phenylnaphtylcarbazol in Blättchen. Es löst sich so gut wie nicht in kaltem Alkohol und Benzol. Auch beim Erwärmen wird es von diesen beiden Körpern nur in geringem Mafse gelöst. Nach den Bestimmungen von G. v. Bechi*) lösen 100 Th. Alkohol beim Siedepunkt 0,25 Th. und 100 Th. Toluol bei 100° 0,4 bis 0,5. Eisessig löst das Phenylnaphtylcarbazol gleichfalls sehr wenig. In siedendem Anilin ist es dagegen ziemlich reichlich löslich, in kaltem Anilin wenig.

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 12, 1976.

Digitized by Google

Die Lösungen des farblosen Phenylnaphtylcarbazols haben eine intensiv blaue Fluorescenz, welche bei dem gelblich gefärbten Körper in eine grüne übergeht.

Kalte chemisch reine Schwefelsäure löst das Phenylnaphtylcarbazol mit gelber Farbe; die geringsten Mengen salpetriger Säure oder von Salpetersäure genügen, um die Lösung dunkel bräunlichgrün zu färben.

Mit *Säuren* verbindet sich das neue Carbazol nicht, besitzt also keine basischen Eigenschaften. Mit Pikrinsäure bildet es eine unbeständige Verbindung. Bei Gegenwart von Pikrinsäure löst es sich reichlich mit rothbrauner Farbe in Alkohol. Beim Erkalten oder Verdunsten der Lösung erhält man das Phenylnaphtylcarbazol aber wieder unverbunden.

Gegen *Kalihydrat* zeigt das Phenylnaphtylcarbazol das charakteristische Verhalten des Carbazols (siehe die folgende Abhandlung). Wässeriges oder alkoholisches Kalihydrat haben keine Einwirkung. Mit Aetzkali zusammengeschmolzen bildet es eine nicht flüchtige Verbindung, welche durch Wasser wieder zerlegt wird. Beim Zusammenschmelzen mit Aetzkali wird, wie oben erwähnt, die gelbfärbende Beimengung zerstört.

Essigsäureanhydrid bildet ein Monoacetylderivat, *salpetrige Säure* eine Nitrosoverbindung. *Jodwasserstoffsäure* und Phosphor verwandeln das Phenylnaphtylcarbazol in eine wasserstoffreichere Base.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird das neue Carbazol bei 100° in eine *Sulfosäure* verwandelt. Bei diesem Erwärmen geht die gelbe Farbe der Lösung in eine intensiv bräunliche über und bei hinreichend langem Erhitzen wird durch Wasser kein Phenylnaphtylcarbazol mehr gefällt.

Concentrirte Salpetersäure bildet *Nitroderivate*, welche wie die des Carbazols sich mit Kalihydrat verbinden. Wir haben sie nicht näher untersucht.

Digitized by Google

Chlorgas wird von Phenylnaphtylcarbazol energisch absorbirt. Es entweichen Ströme von Salzsäuregas und es bildet sich eine dunkelbraune, harzige Masse. Leitet man Chlor in Eisessig, in dem das Phenylnaphtylcarbazol suspendirt ist, so bilden sich Substitutionsproducte, welche sich leichter reinigen lassen und deren Untersuchung später abgeschlossen werden soll.

Nach dem Verhalten unterliegt es keinem Zweifel, dafs die Verbindung $C_{16}H_{11}N$ als ein dem Carbazol analog zusammengesetzter Körper anzusehen ist.

In Bezug auf das Verhalten gegen *Oxydationsmittel* zeigt sich aber insofern eine Verschiedenheit, als das Phenylnaphtylcarbazol in Chinon verwandelt wird, während aus dem gewöhnlichen Carbazol bisher keine charakteristischen Oxydationsproducte zu erhalten waren. Doch erklärt sich diese Verschiedenheit vollkommen durch das Vorhandensein eines Naphtalinkerns an Stelle eines Benzolkerns.

Acetylirtes Phenylnaphtylcarbazol, $\left.\begin{array}{l}C_6H_4\\ |\\ C_{10}H_6\end{array}\right\rangle N(CH_3CO)$.

Ein Theil Phenylnaphtylcarbazol wurde mit ungefähr 5 Th. Essigsäureanhydrid während 6 bis 8 Stunden auf 230 bis 240° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhre hatte sich aus der dunkelbraun gefärbten Flüssigkeit ein fester Körper ausgeschieden. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser digerirt und das unlösliche Product aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle krystallisirt. Aus der heifsen alkoholischen Lösung schieden sich beim Erkalten flache farblose Prismen aus, welche bei 121° schmelzen. Sie sind leicht in heifsem Alkohol, weniger in kaltem löslich; sie lösen sich leicht in Aether und Benzol, ziemlich leicht in Eisessig und nicht in Wasser. Die Lösungen besitzen eine blaue Fluorescenz. Schwefelsäure löst sie mit hellgrünlicher Farbe.

Digitized by Google

Die Analyse entspricht obiger Formel :

0,1861 g gaben 0,5674 CO_2 und 0,0825 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	83,29	83,15
H	5,02	5,09.

Versetzt man die alkoholische Lösung mit Natronlauge, selbst mit sehr verdünnter, so wird die Acetylverbindung schon in der Kälte zerlegt. Das Phenylnaphtylcarbazol scheidet sich in Form weifser Flocken aus.

Nitrosoverbindung, $C_{16}H_{10}N(NO)$.

In derselben Weise, wie das Carbazol läfst sich das Phenylnaphtylcarbazol in ein Nitrosoderivat umwandeln. Von den beiden von Zeidler*) für Nitrosocarbazol angegebenen Methoden haben wir die zweite benutzt. 2 g Phenylnaphtylcarbazol wurden mit 60 g Aether und 60 g Essigsäure (50 pC.) übergossen und nach und nach 6 bis 8 g Kaliumnitrit eingetragen, das Gemenge in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler an einem mäfsig warmen Ort sich selbst überlassen. Nach vier Tagen hatte sich alles Carbazol gelöst. Es wurden noch 20 g Eisessig und 2 g Kaliumnitrit zugegeben und die Flüssigkeiten einen Tag sich selbst überlassen, darauf die überstehende ätherische Lösung abgehoben und verdampft. Es schieden sich lange, röthlich gefärbte, prismatische Krystalle aus, die nochmals aus Aether krystallisirt wurden.

Die Nitrosoverbindung des Phenylnaphtylcarbazols schmilzt bei 240°, löfst sich leicht in Aether und Benzol, ziemlich in heifsem Alkohol und nicht in Wasser. Wie das Nitrosocarbazol liefert sie eine Reihe charakteristischer Farbenreactionen.

Versetzt man die alkoholische Lösung derselben mit Aetzkali, so tritt eine rothviolette Färbung auf, die beim Er-

*) Diese Annalen **191**, 305.

Digitized by Google

wärmen dunkler wird. Natriumamalgam bringt in der alkoholischen Lösung erst eine gelbe Färbung hervor und dann tritt Ausscheidung des Phenylnaphtylcarbazols ein. In Schwefelsäure löst sich die Nitrosoverbindung mit prachtvoll rothvioletter Farbe, welche beim Erwärmen in eine dunkelbraune übergeht. Mit Salzsäure zeigt dagegen die alkoholische Lösung der neuen Nitrosoverbindung auch beim Erwärmen keine Färbung, wie es beim Nitrosocarbazol der Fall ist.

0,2188 g gaben 0,6104 CO_2 und 0,0893 H_2O.

0,2175 „ „ 22 ccm N bei 15,5° und 713 mm.

	Berechnet	Gefunden
C	78,04	78,03
H	4,06	4,19
N	11,38	11,54.

Phenylnaphtylcarbazolin, $C_{16}H_{15}N$.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor wird das Phenylnaphtylcarbazol in eine Base verwandelt. Verschiedene Versuche zeigten, dafs man bei der Darstelluug bis auf 200° erhitzen mufs, aber 220° nicht übersteigen darf, um die Verbindung zu erhalten. Die Ausbeute war aber nie so gut, wie bei der Darstellung des Carbazolins aus Carbazol.

4 g Phenylnaphtylcarbazol wurden mit $^3/_4$ g amorphem Phosphor und 6 bis 7 g Jodwasserstoffsäure (127° Siedepunkt) 5 bis 6 Stunden auf 200 bis 220° erhitzt. Beim Oeffnen zeigte sich starker Druck von gebildetem Phosphorwasserstoff. Die Röhre enthielt neben der sauren Flüssigkeit eine harzige Masse. Dieselbe wurde kalt in einem Mörser zerrieben und wiederholt mit lauwarmem Wasser ausgezogen. Bei Anwendung von kochendem Wasser wird das Product pechartig und ist schwerer auszuziehen. Die wässerige Lösung wurde mit Ammoniak gefällt und die ausgeschiedene Base in Alkohol gelöst. Sie läfst sich aufserordentlich schwer krystallisiren. Beim Ver-

Digitized by Google

dampfen der alkoholischen Lösungen erhält man schliefslich einen dicken Syrup, aus dem sich erst nach mehrtägigem Stehen Nadeln ausscheiden.

Die Elementaranalyse zeigt, dafs Phenylnaphtylcarbazol bei der Reduction sich nur mit vier Atomen Wasserstoff verbindet, während das Carbazol sechs aufnimmt.

1. 0,2020 g gaben 0,6405 CO_2 und 0,1282 H_2O.

2. 0,2242 „ „ 0,1421 H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}N$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	86,84	86,47	—
H	6,79	7,03	7,04.

Die Base ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether und wenig in Wasser. Sie löst sich leicht in Salzsäure, bildet aber ein Salz, das sich beim Kochen der Lösung schon zersetzt und nicht rein erhalten werden konnte. Platinchlorid bringt einen orangegelben Niederschlag hervor, welcher gleichfalls unbeständig ist und beim Erwärmen sich roth und dann braun färbte. Eisenchlorid färbt die kalte Lösung gelblich und erzeugt nach und nach einen gelblich-weifsen Niederschlag; beim Erwärmen nimmt die Fällung eine schmutzige Farbe an.

Bei der Oxydation der Base mittelst einer Lösung von Kaliumpermanganat bildete sich Phtalsäure, welche aus der alkalischen Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Aether ausgezogen wurde.

Jodwasserstoffsaures Phenylnaphtylcarbazolin, $C_{16}H_{15}N$, HJ. Aus dem Röhreninhalt, der bei der Reduction des Phenylnaphtylcarbazols erhalten wurde, konnten wir direct das jodwasserstoffsaure Salz nicht darstellen. Beim Eindampfen schieden sich immer, in Folge von Zersetzung, harzige Körper aus. Dagegen liefs sich das Salz aus der krystallisirten Base erhalten. Dieselbe wurde in so viel verdünnter, vollkommen farbloser Jodwasserstoffsäure bei Siedehitze gelöst,

Digitized by Google

dafs sich eine möglichst concentrirte Lösung bildete. Aus der heifs filtrirten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten lange, farblose, nadelförmige Krystalle aus. Dieselben sind ziemlich leicht löslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol, kaum in Aether.

0,3694 g gaben 0,247 AgJ.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}N, HJ$	Gefunden
J	36,38	36,16.

Oxydation des Phenylnaphtylcarbazols.

Die Oxydation des neuen Carbazols liefert eine Reihe charakteristischer Producte. Durch Aufnahme von Sauerstoff bildet sich eine Verbindung, welche als das Chinon des Phenylnaphtylcarbazols:

$$C_{16}H_9(O_2)N$$

anzusehen ist.

Gleichzeitig bildet sich ein zweiter chinonartiger, aber stickstofffreier Körper, dessen Analyse zur Formel $C_{16}H_8O_3$ führt. Nach der Zusammensetzung und dem Verhalten kann man wohl nur annehmen, dafs neben dem Eintritt der beiden für das Chinon charakteristischen Sauerstoffatome die Imidogruppe des Carbazols durch ein Atom Sauerstoff ersetzt wird. Das stickstofffreie Chinon wäre darnach ein Derivat eines Phenylennaphtylenoxyds, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!\!>\!O$. Wie unten angegeben, geht es in der That in eine Verbindung von dieser Zusammensetzung beim Erhitzen mit Zinkstaub über.

In Bezug auf die beiden Chinone wäre nun zuerst die Frage zu lösen, ob die Sauerstoffatome in den Benzolkern oder in den Naphtalinkern eintreten. Da nun Carbazol unter gleichen Umständen kein Chinon liefert und da Naphtalin im Allgemeinen leichter Chinone bildet als Benzol, so ist es uns sehr wahrscheinlich, dafs den beiden Oxydations-

Digitized by Google

producten des Phenylnaphtylcarbazols folgende Formeln zukommen :

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_{10}H_6(O_2) \end{array} \!\!\Big> NH \text{ stickstoffhaltiges Chinon,}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_{10}H_6(O_2) \end{array} \!\!\Big> O \text{ stickstofffreies Chinon.}$$

Aufser diesen beiden Chinonen haben wir noch regelmäfsig das Auftreten von Phtalsäure bei der Oxydation des Phenylnaphtylcarbazols beobachtet.

Wir haben dieses durch Erwärmen mit einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure in ähnlicher Weise oxydirt, wie man beim Anthracen im Grofsen *) verfährt.

Folgende Verhältnisse haben wir dabei eingehalten, ohne aber die Darstellungsmethode genauer studirt zu haben. 1 Th. Phenylnaphtylcarbazol wurde in 8 bis 10 Th. concentrirte Schwefelsäure in der Kälte eingetragen und durch Zerreiben so vollständig wie möglich in derselben gelöst. Dann wurden etwa 125 Theile Wasser zugefügt. Das Phenylnaphtylcarbazol schied sich fein vertheilt und leicht angreifbar aus. Mit der so erhaltenen verdünnten Schwefelsäure wurde es in einer Schale auf 60 bis 70° erwärmt und zu der Flüssigkeit 4 bis 5 Theile Kaliumdichromat, welche in der nöthigen Menge heifsem Wasser gelöst waren, zugegeben. Je nach der Menge der angewandten Substanzen kann man die Lösung des doppelt-chromsauren Kali's auf einmal eintragen, oder man mufs sie portionenweise zufügen, um eine zu heftige Einwirkung zu vermeiden. Nachdem das Oxydationsmittel vollständig zugegeben ist, erwärmt man noch während einer Stunde bis zum Kochen. Das Carbazol verwandelt sich in eine gelbbraune Masse, welche durch Filtration von der durch Chrom-

---

*) Graebe und Liebermann, Moniteur scientifique 1879, 421.

Digitized by Google

oxyd grün gefärbten Lösung getrennt wurde. Dieselbe besteht neben etwas unverändertem Carbazol wesentlich aus einem Gemenge der beiden Chinone und wird zur Trennung derselben mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron erwärmt. Das stickstoffhaltige Chinon bleibt ungelöst, das stickstofffreie löst sich auf. Aus dem so erhaltenen Rückstand wurde das erstere durch Sublimation gewonnen. Hierzu eignet sich zweckmäfsig ein ziemlich grofser Porcellantiegel, der direct mit einer kleinen Flamme erhitzt wird.

Aus dem Filtrat scheidet man das Chinon $C_{16}H_8O_3$ am besten durch Einleiten von Kohlensäure aus. Es wird dann direct reiner erhalten, als wenn man es mit Salzsäure fällt.

Letzteres scheint sich am reichlichsten zu bilden, wenn die Reaction sehr energisch verläuft und man direct eine noch gröfsere Menge chromsaures Kali als oben angegeben einträgt.

Aus den chromhaltigen Laugen konnten wir in den meisten Fällen mit Aether noch Phtalsäure ausziehen, welche mit Hülfe der charakteristischen Eigenschaften sicher erkannt wurde.

Chinon des Phenylnaphtylcarbazols, $C_{16}H_9(O_2)N$.

Die durch Sublimation erhaltenen Krystalle des stickstoffhaltigen Chinons wurden aus Eisessig umkrystallisirt, wobei zuweilen geringe Mengen unveränderten Phenylnaphtylcarbazols ungelöst blieben.

Das Chinon schmilzt bei 307° und sublimirt in röthlichen oder gelbrothen Nadeln, die in ihrem äufseren Ansehen Aehnlichkeit mit sublimirtem Alizarin haben. Durch Krystallisation erhält man es in gelbrothen spiefsigen Nadeln. Es löst sich ziemlich leicht in heifsem Eisessig, in Essigäther und Benzol, wenig in Alkohol und nicht in Schwefelkohlenstoff. Reine concentrirte Schwefelsäure löst das Chinon mit prachtvoll roth-violetter Farbe. Wasser fällt es wieder aus dieser Lö-

Digitized by Google

sung. In kohlensauren Alkalien löst es sich nicht, dagegen geht es beim Erwärmen mit verdünnten ätzenden Alkalien in Lösung und es entsteht eine dunkelrothe Flüssigkeit, aus der Salzsäure das Chinon wieder fällt. Dasselbe zeigt dann in Folge der feinen Vertheilung eine gelbe Farbe. Die Fähigkeit des Carbazols, eine Kaliumverbindung zu bilden, tritt also nach Aufnahme von Sauerstoff stärker ausgeprägt hervor.

Die Zusammensetzung des Chinons entspricht der Formel $C_{16}H_9O_2N$.

0,2084 g gaben 0,5938 CO_2 und 0,0721 H_2O.
0,1443 g „ 0,4132 „ „ 0,0487 „
0,2175 g „ 11,4 ccm N bei 731 mm Barometerstand und 17° C.

	Berechnet	Gefunden	
C	77,73	77,71	78,10
H	3,64	3,84	3,74
N	5,67	5,84	—

Beim Erwärmen mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird das Chinon schon in kurzer Zeit vollständig oxydirt. Aus der Lösung wurde reichlich Phtalsäure erhalten.

Die alkalischen Lösungen des Chinons werden beim Erwärmen mit Zinkstaub zuerst bräunlich, dann gelb. Der Sauerstoff der Luft bewirkt die umgekehrte Verwandlung der Farbe. Es zeigt also das Chinon die für die Chinone charakteristische Umwandlung bei Gegenwart von Zinkstaub und Alkali. Durch Glühen mit Zinkstaub wird der sauerstoffhaltige Körper in Phenylnaphtylcarbazol zurückverwandelt.

Aus diesem Gesammtverhalten ergiebt sich daher die Auffassung als Chinon für das stickstoffhaltige Oxydationsproduct als die naturgemäfse.

Chinon eines Phenylennaphtylenoxyds, $C_{16}H_8O_2 . O$.

Das bei der Oxydation erhaltene, in kohlensauren Alkalien lösliche Product wurde mit Salzsäure oder besser mit Kohlensäure gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt,

Digitized by Google

bildet es rothgelbe Prismen. Der Schmelzpunkt liegt sehr hoch und konnte wegen Zersetzung nicht beobachtet werden, auch konnte es nicht gut sublimirt werden. Es löst sich ziemlich leicht in heifsem Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol. Sowohl in Alkalien wie in kohlensauren Alkalien löst es sich mit dunkelrother Farbe. Kohlensäure fällt unter Bildung von doppelt-kohlensauren Salzen das Chinon in Form röthlich-gelber Flocken wieder aus.

Mit Kalium erhitzt ergab es sich als vollständig frei an Stickstoff.

0,1877 g gaben 0,5330 CO_2 und 0,0600 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	77,42	77,44
H	3,26	3,52.

Dafs die so erhaltene Verbindung $C_{16}H_8O_3$ als ein Derivat eines Phenylennaphtylenoxyds aufzufassen ist, geht aus dem Verhalten gegen Zinkstaub hervor. Erhitzt man es mit demselben in einer Verbrennungsröhre, wie beim Verwandeln von Anthrachinon in Anthracen, so setzen sich in dem vorderen kalt gehaltenen Theil der Röhre gelb gefärbte Blättchen ab, deren Schmelzpunkt etwa bei 300° liegt. Aus Benzol krystallisirt lieferten dieselben bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_{16}H_{10}O$ entsprechen.

0,1545 g gaben 0,4990 CO_2 und 0,0648 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	88,06	88,09
H	4,58	4,66.

Das Atom Sauerstoff, welches beim Erhitzen mit Zinkstaub unangegriffen bleibt, mufs einer ätherartigen Verbindung entsprechen, da nur diese unter den genannten Umständen der Reduction widerstehen. Die Auffassung als Phenylennaphtylenoxyd :

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \!\!>\! O$$

Digitized by Google

dürfte wohl die einzig mögliche sein und ist die Verbindung dem Diphenylenoxyd $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!O$ an die Seite zu stellen. Wir haben versucht, sie synthetisch durch gleichzeitiges Erhitzen von β-Naphtol und Phenol mit Bleioxyd darzustellen. Wir haben aber bisher nur das Auftreten sauerstoffreicherer Verbindungen hierbei beobachtet, die genauer untersucht werden sollen.

Eine mit der obigen Verbindung isomere haben wir aber beim Erhitzen von α-Naphtol und Phenol mit Bleioxyd erhalten. Dieselbe unterscheidet sich von der vorhergehenden durch den viel niedrigeren Schmelzpunkt (150°). Wir werden dieselbe später zusammen mit den aus dem β-Naphtol entstehenden Producten und der isomeren Verbindung aus Phenylnaphtylcarbazol beschreiben.

Synthese des Phenylnaphtylcarbazols.

Wie schon erwähnt hatten wir zuerst versucht, das neue Carbazol synthetisch mit Hülfe von α-Phenylnaphtylamin darzustellen. Beim Durchleiten des letzteren durch glühende Röhren treten verschiedene Substanzen auf, unter anderem ein bei etwa 165° schmelzender Körper, der noch genauer untersucht werden soll. Das Phenylnaphtylcarbazol war unter den Reactionsproducten nicht aufzufinden. Wir wiederholten daher später die synthetischen Versuche mit β-Phenylnaphtylamin. Dasselbe wurde durch eine stark erhitzte Verbrennungsröhre geleitet. In der Vorlage sammelte sich ein Gemenge an, welches fast vollständig zu einer Krystallmasse erstarrte. Aufserdem gab sich durch den Geruch und die Reactionen das Auftreten von Ammoniak, Blausäure und Cyanverbindungen zu erkennen. Das zum gröfsten Theil feste Reactionsproduct wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt, welche Anilin und Naphtylamin auflöste. Die ungelöst gebliebene Substanz wurde

Digitized by Google

mit siedendem Benzol wiederholt so lange ausgezogen, als etwas in Lösung ging, das Benzol abdestillirt und sodann der Rückstand einigemal mit siedendem Alkohol behandelt und mit Aether gewaschen, um unverändertes β-Phenylnaphtylamin zu entfernen.

Der hierbei sich nicht lösende Antheil wurde der Sublimation unterworfen und schwach gelblich gefärbte Blättchen erhalten, die bei 330° schmolzen und in allen Eigenschaften mit dem Phenylnaphtylcarbazol aus dem Theer übereinstimmten.

0,1337 g gaben 0,4360 CO_2 und 0,0639 H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{11}N$	Gefunden
C	88,65	88,90
H	5,09	5,31.

Die Gegenwart von Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen.

Zur weiteren Identificirung wurde das synthetische Carbazol in die charakteristische Acetylverbindung übergeführt. Mit Essigsäureanhydrid auf 240° erhitzt wurden nach dem Behandeln mit Wasser und Krystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle farblose Blättchen erhalten, welche bei 120 bis 121° schmolzen und dieselbe Krystallform und Löslichkeit zeigten, wie die oben beschriebene Acetylverbindung.

Es geht also das β-Phenylnaphtylcarbazol durch Diphenylbildung innerhalb des Moleculs in dasselbe Carbazol, $C_{16}H_{11}N$, über, welches im Steinkohlentheer vorkommt.

Der bei der Reaction nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\right\rangle NH = \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\right\rangle NH + 2\,H$$

sich abspaltende Wasserstoff tritt aber nur zum geringsten Theil in freiem Zustand auf. Wie bei den Synthesen von Carbazol und von Phenanthren bewirkt er das Zerfallen eines anderen Theils der angewandten Substanz. Das Auftreten von Kohlenwasserstoffen und von Anilin und Naphtylamin sind

Digitized by Google

Folgen dieser secundären Reaction und entsprechen genau den bei der Synthese des Carbazols beobachteten Vorgängen.

Constitution des Phenylnaphtylcarbazols.

Bei Besprechung der aus dem Phenylnaphtylcarbazol entstehenden Chinone haben wir es als sehr wahrscheinlich hingestellt, dafs die Sauerstoffatome in den Naphtalinkern und nicht ins Benzol eintreten. Obgleich wir diese Ansicht keineswegs als bewiesen hinstellen wollen, so scheint sie uns doch hinreichend wahrscheinlich, um die sich daraus ergebenden Consequenzen zu entwickeln.

Das oben erwähnte stickstoffhaltige Chinon liefert bei der Oxydation Phtalsäure. Es spricht diefs dafür, dafs die Chinonsauerstoffatome in demselben Theil des Naphtalins enthalten sind, wie das Stickstoffatom und die Bindestelle zwischen Benzol und Naphtalin, so dafs in dem zweiten Benzolring des Naphtalins kein Wasserstoffatom durch ein anderes Element ersetzt ist. Um diefs auszudrücken, würde sich die Formel des Chinons in folgender Weise schreiben lassen :

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_4H_4(C_2)C_4(O_2) \end{matrix} \rangle NH.$$

Da nun das Chinon unzersetzt flüchtig ist, so entspricht es mit gröfster Wahrscheinlichkeit dem α-Naphtochinon, dem die Stellung 1,4 *) zukommt. Für die Bindestelle des Benzols und Naphtalins bleibt also nur eine der β-Stellungen übrig. Die andere β-Stellung entspricht, wie die Synthese beweist, dem Stickstoff.

Um nun die Formel des Phenylnaphtylcarbazols ganz auflösen zu können, bleibt noch zu entscheiden, welches die relative Stellung des Stickstoffs zur Bindestelle der Kohlen-

*) Vergleiche Reverdin und Nölting, über die Constitution des Naphtalins. Genf 1880.

Digitized by Google

stoffatome im Benzolkern ist. Wenn auch nicht allgemein bewiesen, so doch sehr wahrscheinlich ist unserer Ansicht nach die Vermuthung von Anschütz und Japp*), dafs alle die durch pyrogene Reaction entstehenden Diphenylderivate der Orthoreihe angehören. Schliefst man sich dieser Ansicht an, so ergeben sich für das Phenylnaphtylcarbazol und dessen Chinon folgende aufgelöste Formeln :

Phenylnaphtylcarbazol;

Chinon des Phenylnaphtylcarbazols.

Wir sind uns vollkommen bewufst, dafs diese Formeln noch nicht als bewiesen gelten können. Doch scheinen sie uns hinreichend wahrscheinlich, um sie weiteren Versuchen als Richtschnur zu Grunde zu legen.

Ueber Carbazol;

von *C. Graebe.*

Durch die vorhergehende Abhandlung veranlafst theile ich im Folgenden einige Beobachtungen über Carbazol als Ergänzung zu der Abhandlung von Glaser und mir über diese Verbindung mit. Dieselben betreffen zuerst das eigenthümliche Verhalten des Carbazols zu Kalihydrat, wodurch die

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 214.

Digitized by Google

Auffindung desselben möglich wurde. Die Versuche von Behaghel von Adlerskron und mir über methylirtes und äthylirtes Carbazol sowie über die Nitroderivate sind wesentlich unternommen worden, um die Kaliumverbindung des Carbazols näher zu charakterisiren. Die folgenden Versuche von W. Knecht über Chlorirung des Carbazols dagegen verfolgten den Zweck, Vergleichungspunkte für die Untersuchung des Phenylnaphtylcarbazols zu liefern. Ehe wir synthetisch die Constitution des letzteren erkannt hatten, versuchten wir analytisch diefs Ziel zu erreichen. Es lag nun die Möglichkeit vor, dafs es durch vollständige Chlorirung gelingen würde, die Carbazole auf die ihnen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe zurückzuführen. Die Versuche von W. Knecht haben aber ergeben, dafs Carbazol kein perchlorirtes Diphenyl, sondern als Endproduct der Reaction Hexachlorbenzol liefert. Diefs Resultat entspricht der Chlorirung des Phenanthrens von Ruoff, der aus diesem Kohlenwasserstoff gleichfalls Perchlorbenzol erhielt. Die Versuche mit Carbazol beweisen, dafs die Chlorirung keinen Aufschlufs darüber giebt, ob eine Verbindung ein Diphenylderivat ist oder nicht. Die sich ausschliefslich auf die Chlorirung stützende Ansicht von Merz und Weith *), dafs das Diphenylskelett im Phenanthren selbst nicht vorkomme, verliert aber dadurch auch diesen experimentellen Beweis, abgesehen davon, dafs sie mit dem Gesammtverhalten des Kohlenwasserstoffs im Widerspruch steht. Ob das Phenylnaphtylcarbazol bei vollständiger Chlorirung einerseits Hexachlorbenzol und andererseits Perchlornaphtalin liefert, soll noch ermittelt werden.

1) Gewinnung des Carbazols und Kaliumcarbazols.

Als Glaser und ich unsere Untersuchung über Carbazol veröffentlichten, konnten wir ohne Indiscretion nicht mittheilen,

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 12, 678.

Digitized by Google

wie das Carbazol aus dem Rohanthracen abgeschieden worden war. Doch hatten wir angeführt, dafs wir diefs nachholen würden, sobald es angehe. Jetzt ist es möglich, da Perkin inzwischen den Trennungsprocefs des Carbazols vom Anthracen und den begleitenden Kohlenwasserstoffen veröffentlicht hat *).

Im Allgemeinen kann ich Perkin's Angaben bestätigen und in einigen Punkten ergänzen und dadurch die Geschichte des Carbazols genauer entwickeln.

Das bei Beginn der Alizarinindustrie durch Perkin aufgefundene Reinigungsverfahren für Anthracen mittelst der Destillation desselben über Aetzkali wurde bei einem damaligen gegenseitigen Austausch der Erfahrungen von Perkin der badischen Anilin- und Sodafabrik mitgetheilt. Der Vortheil dieser Reinigung besteht darin, dafs man nicht nur direct ein Anthracen von höherem Procentgehalt, sondern auch von weit besserer Qualität für die technische Bearbeitung erlangt.

Bei der Untersuchung des bei dieser Reinigung stattfindenden chemischen Vorgangs machte Glaser die Beobachtung, dafs der Destillationsrückstand aus einer Kaliumverbindung besteht, die für sich erhitzt unter starker Gasentwickelung und Aufblähen der Masse vollständig zerstört wird. Pulvert man dagegen dieselbe, so vermag selbst kaltes Wasser sämmtliches Alkali zu entziehen und der ausgewaschene Rückstand giebt nun beim Erhitzen ein reichliches Sublimat eines bei circa 230° schmelzenden Productes, welches wesentlich aus Carbazol besteht.

Es ist diefs das von Glaser und mir erwähnte Rohmaterial, welches den Ausgangspunkt für unsere Arbeit über Carbazol gebildet hat.

---

*) Journal of the soc. of Arts 1879, 399. Auch in der englischen Ausgabe von Auerbach's Buch über Anthracen ist diese Trennung kurz erwähnt.


Digitized by Google

Die bei der Gewinnung des Carbazols gemachten Beobachtungen hatten Glaser und mich von Anfang an zur Annahme geführt, dafs beim Erhitzen mit Kalihydrat das mit dem Stickstoff verbundene Wasserstoffatom des Carbazols durch Kalium ersetzt wird und dafs das so entstehende Kaliumcarbazol durch Wasser wieder zerlegt wird. Wir hatten damals die Mittheilung dieser Anschauung unterdrückt, weil wir die oben angeführte Reinigungsweise des Anthracens nicht mittheilen konnten. Aber schon damals habe ich theils allein, theils in Gemeinschaft mit meinem damaligen Assistenten in Königsberg, Herrn Behaghel von Adlerskron, Versuche ausgeführt, welche für die Richtigkeit der Ansicht sprechen, dafs Kalihydrat und Carbazol beim Erhitzen ein Kaliumcarbazol

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \quad \rangle NK \\ C_6H_4 \end{array}$$ bilden.

Durch Einführung von Nitrogruppen ins Carbazol tritt der saure Charakter ziemlich stark ausgeprägt auf und es bilden sich Salze mit einem Atom Kalium (siehe unten). Vor Allem aber spricht zu Gunsten obiger Ansicht das Verhalten des Carbazols gegen Jodmethyl und Jodäthyl. Selbst bei längerem Erhitzen von Carbazol mit Jodmethyl auf 200° und höher wird kein methylirtes Carbazol erhalten, sondern es entsteht nur eine schmierige Masse. Wird aber Carbazol mit Kalihydrat zusammengeschmolzen und dann mit Jodmethyl oder Jodäthyl erhitzt, so erhält man die methylirten und äthylirten Derivate.

Beim Zusammenschmelzen von Carbazol mit Kalihydrat zeigt sich anfangs eine schwache Gelbfärbung, bei stärkerem Erhitzen wird die Masse braun, zersetzt sich aber erst bei einer sehr hohen Temperatur. Erwärmen auf 220 bis 240° genügt schon um das Kaliumcarbazol zu bilden. Aus dem gelblich gefärbten Reactionsproduct läfst sich mit Benzol kein

Digitized by Google

Carbazol mehr ausziehen. Behandelt man die Masse mit Wasser, so erhält man das Carbazol vollständig rein zurück.

Natronhydrat bildet auch mit Carbazol eine Verbindung, aber viel schwieriger und unvollständiger; es erfüllt daher beim Reinigen des Carbazols oder Darstellung des methylirten Derivats nicht denselben Zweck, wie Kalihydrat.

2) Ueber einige Carbazolderivate; von *C. Graebe* und *Behaghel von Adlerskron.*

Methylcarbazol, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!> NCH_3$.

Carbazol und Kalihydrat wurden im Verhältnifs von zwei Theilen des ersteren zu einem des letzteren zusammengeschmolzen und dann mit der drei- bis vierfachen Menge Jodmethyl in einer Röhre während mehrerer Stunden auf 170 bis 190° erwärmt. Der Röhreninhalt wurde mit heifsem Wasser herausgespült und das in Wasser Unlösliche gut ausgewaschen und dann einigemal aus Alkohol krystallisirt.

Das so gereinigte Methylcarbazol schmilzt bei 87°. Es krystallisirt aus den heifsen concentrirten alkoholischen Lösungen beim Erkalten in weifsen, perlmutterglänzenden Blättchen; aus verdünnten alkoholischen Lösungen scheidet es sich in Nadeln aus. In Wasser ist es unlöslich, in kaltem Alkohol löst es sich wenig, leicht in heifsem Alkohol und sehr leicht in Aether. Es bildet mit Säuren keine Salze. Concentrirte Schwefelsäure, der etwas Salpetersäure beigemengt ist, giebt mit dem Methylcarbazol dieselbe Farbenreaction, wie mit Carbazol.

0,2305 g gaben 0,7256 CO_2 und 0,1304 H_2O.

0,2284 g gaben 0,7230 CO_2 und 0,1283 H_2O.

	Berechnet	Gefunden	
C	86,19	85,86	86,34
H	6,08	6,25	6,23.

Digitized by Google

Pikrinsäureverbindung, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!NCH_3 + C_6H_2(NO_2)_3OH$,

wird durch Auflösen von Methylcarbazol und Pikrinsäure in Form dunkelrother Nadeln erhalten, welche sich reichlich in Alkohol lösen und bei 141° schmelzen.

2,4783 g gaben 1,4788 pikrinsaures Ammoniak.

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	55,85	55,54.

Aethylcarbazol, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!NC_2H_5$.

Das Aethylcarbazol wurde wie die Methylverbindung dargestellt. Zur Trennung von noch etwas unverändertem Carbazol erwies sich Aether als geeignet, welcher die äthylirte Verbindung viel leichter löst als das Carbazol. Beim Verdunsten des Aethers erhält man die erstere fast frei von letzterem. Sie krystallisirt in Blättchen, löst sich sehr leicht in Aether und heifsem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und nicht in Wasser. Sie schmilzt bei 67 bis 68°.

0,2644 g gaben 0,8374 CO_2 und 0,1547 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	86,15	86,37
H	6,67	6,51.

Die Pikrinsäureverbindung des Aethylcarbazols bildet feine hellrothe Krystallnadeln, die bei 97° schmelzen und sich leicht in Alkohol lösen.

0,3711 g derselben gaben 0,218 pikrinsaures Ammoniak.

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	54,01	54,67.

Aethylcarbazolin.

Versuche, die methylirten und äthylirten Carbazole durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor in die entsprechenden Derivate des Carbazolins zu verwandeln, fielen negativ aus.

Digitized by Google

Es zeigte sich, dafs durch Einwirkung der Jodwasserstoffsäure die Radicale Methyl und Aethyl eliminirt wurden. Bei diesen Versuchen wurde während mehrerer Stunden auf 200° erhitzt. Die Untersuchung ergab, dafs aus Methyl- und Aethylcarbazol nur Carbazol und Carbazolin entstanden war, die beide rein isolirt wurden. Die Darstellung des Aethylcarbazolins gelingt aber durch directes Aethyliren des Carbazolins. Letzteres wurde mit Alkohol und Jodäthyl einige Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Verdampfen des Alkohols und des überschüssigen Jodäthyls auf dem Wasserbade blieb ein gelber dicker Syrup, der sich bei längerem Stehen über Schwefelsäure in Krystalle verwandelte. Aus Wasser krystallisirt schieden sich dieselben beim Erkalten zuerst als Oel aus, welches sich nach längerem Stehen vollständig in grofse dicke Tafeln verwandelte. Dieselben sind leicht in heifsem, weniger in kaltem Wasser löslich. Die Zusammensetzung der Krystalle entspricht einem monoäthylirten Carbazolin.

0,2161 g gaben 0,4077 CO_2 und 0,1243 H_2O.

0,3270 g gaben 0,2264 AgJ.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}(C_2H_5)N, HJ$	Gefunden
C	51,06	51,45
H	6,08	6,38
J	38,60	37,42.

Acetylcarbazolin.

Carbazolin wird durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100 bis 120° leicht in eine acetylirte Verbindung verwandelt. Nach dem Ausscheiden mit Wasser wurden durch Krystallisation aus Alkohol schöne weifse Nadeln erhalten, welche bei 98° schmelzen. Das Acetylcarbazolin löst sich aufserordentlich leicht in Alkohol und Aether und kaum in Wasser. Gegen Eisenchlorid und Chromsäure zeigt es sich beständiger als das Carbazolin.

Digitized by Google

0,2014 g gaben 0,5750 CO_2 und 0,1480 H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N(C_2H_3O)$	Gefunden
C	78,14	77,86
H	7,91	8,16.

Tetranitrocarbazol.

Wie schon in der Abhandlung von Glaser und Graebe erwähnt, entstehen durch Nitriren verschiedene Producte. Da wir das Mono- und Dinitrocarbazol nicht genügend untersucht haben, um zu entscheiden, ob hierbei isomere Verbindungen entstehen oder nicht, so verzichten wir auf die Mittheilung der betreffenden Resultate und führen hier nur das Tetranitrocarbazol wegen seines ausgesprochen sauren Charakters an. Carbazol wurde in kleinen Portionen in die 30fache Menge concentrirter Salpetersäure von 1,49 spec. Gewicht eingetragen. Unter heftiger Reaction färbte sich die Salpetersäure intensiv grün und es schied sich schliefslich ein schmutzig gelblichgrüner Körper aus. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad während 1 bis $1^1/_2$ Stunden verschwand die grüne Farbe und es trat vollständige Lösung ein. Wasserzusatz fällte die Nitroverbindung in Form eines hellgelben Körpers. Die Ausbeute war eine ziemlich gute; 3 g Carbazol lieferten 5 g Nitrokörper, also 80 pC. der für Tetranitrocarbazol berechneten Ausbeute.

In Alkohol, Aether und Benzol ist das Tetranitrocarbazol fast unlöslich. Aus Eisessig wurde es in Form feiner citronengelber Krystalle erhalten.

Analysen von mehreren Darstellungen führten zur Formel $C_{12}H_5(NO_2)_4N$.

0,2540 g gaben 0,3898 CO_2 und 0,0395 H_2O.
0,2505 g „ 0,3846 „ „ 0,0436 „
0,2178 g „ 0,3355 „ „ 0,0386 „

Digitized by Google

	Berechnet	Gefunden		
C	41,50	41,85	41,88	42,01
H	1,44	1,72	1,93	1,97.

Mit Kalihydrat bildet das Tetranitrocarbazol ein in Wasser und Alkohol unlösliches Salz. Kocht man die Nitroverbindung mit verdünnter Kalilauge, so färbt sie sich ohne sich zu lösen rothbraun. Die so erhaltene Substanz wurde gut ausgewaschen, bis das Wasser nicht mehr alkalisch reagirt, und bei 100° getrocknet. Die Analysen ergaben etwas weniger Kalium als der Formel $C_{12}H_4(NO_2)NK$ entspricht, was vermuthlich daher rührt, dafs bei der Umwandlung etwas unverändertes Tetranitrocarbazol von dem Kaliumsalz eingeschlossen wird.

0,3675 g gaben 0,0780 K_2SO_4.

0,3625 g „ 0,0625 KCl und 0,3323 Tetranitrocarbazol.

	Berechnet	Gefunden	
K	10,16	9,17	9,05
abgeschiedenes Tetranitrocarbazol	90,07	—	91,41.

Säuren zersetzen obiges Salz leicht.

3) Chlorderivate des Carbazols; von *W. Knecht.*

I. *Trichlorcarbazol.*

Beim Ueberleiten von Chlor über trockenes Carbazol entstehen dunkel gefärbte schmierige Producte, die wenig geeignet zu weiterer Untersuchung sind. Es wurde deshalb das Carbazol in Eisessig suspendirt und trockenes Chlorgas eingeleitet. Die Flüssigkeit erwärmt sich ganz beträchtlich und nimmt eine Reihe verschiedener Färbungen an. Anfangs farblos, erscheint sie bald nach einander blaugrün, hellgrün, gelb und schliefslich orange. Unterbricht man das Einleiten von Chlorgas in dem Moment, wo die Masse hellgrün erscheint und fügt Wasser hinzu, so erhält man einen schwach grünlich gefärbten festen Körper. Derselbe wurde aus Benzol um-

Digitized by Google

krystallisirt und in Form schwach grünlich gefärbter langer Nadeln erhalten, welche der Formel $C_{12}H_6Cl_3N$ entsprechend zusammengesetzt sind. Dieselben schmelzen bei 180°, lösen sich leicht in Benzol, Aether, Alkohol und Chloroform. Sie sublimiren in prächtigen Nadeln und destilliren annähernd beim Siedepunkt des Schwefels. Längeres Erhitzen nahe dem Destillationspunkt bewirkt ein langsames Zersetzen. Es entweichen Ströme von Salzsäure und Chlor und im Destillirkölbchen bleibt schliefslich eine schwarze schmierige Masse zurück. Bei diesem langsamen Zersetzungsprocefs tritt vollkommen chlorfreies Carbazol auf.

In reiner concentrirter Schwefelsäure löst sich das Trichlorcarbazol mit ganz hellgrüner Farbe, welche durch eine Spur Salpetersäure in eine smaragdgrüne verwandelt wird und beim Erwärmen verschwindet. Rauchende Salpetersäure greift es erst beim Kochen an. Alkoholische Kalilauge verändert es nicht. Mit Pikrinsäure in Benzol gelöst entsteht eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung, die bei 100° schmilzt und sehr unbeständig ist.

0,1955 g gaben 0,3800 CO_2 und 0,0378 H_2O.
0,4258 g „ 0,6750 AgCl.
0,2100 g „ 0,3320 „

	Berechnet für $C_{12}H_6Cl_3N$	Gefunden	
C	53,24	53,10	—
H	2,01	2,15	—
Cl	39,36	38,98	39,25.

Hexachlorcarbazol.

Zur weiteren Chlorirung wurde das Trichlorcarbazol in Eisessig suspendirt und während 12 Stunden trockenes Chlorgas eingeleitet. Die Lösung erwärmt sich ziemlich stark und nimmt schliefslich eine tief rothe Farbe an. Es entweichen dabei Ströme von Salzsäuregas. Nachdem die Farbe sich nicht

Digitized by Google

mehr änderte, kein Chlor mehr absorbirt wurde und die Lösung kalt geworden war, wurde Wasser zugegeben. Es wurde so ein orangegelber Körper erhalten, der aus Benzol umkrystallisirt wurde.

Die Analysen gaben Zahlen, die der Formel $C_{12}H_3Cl_6N$ entsprechen. Das Hexachlorcarbazol krystallisirt in langen gelben Nadeln, schmilzt bei 225° unter Zersetzung und ist weder destillirbar, noch sublimirbar. Es ist leicht löslich in Benzol, schwierig in Alkohol und Eisessig. Es löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe, aber schwierig. Auf Zusatz einer Spur Salpetersäure erscheint die Lösung vorübergehend blau, violett, roth und schliefslich gelb. Alkoholische Kalilauge verändert den Körper nicht. Kalte wie heifse concentrirte Salpetersäure löst ihn ohne Veränderung.

0,2126 g gaben 0,4887 AgCl.
0,1618 g „ 0,3702 „

	Berechnet	Gefunden	
Cl	56,92	56,86	56,60.

Octochlorcarbazol.

Um höher gechlorte Derivate des Carbazols zu erhalten, wurde das Hexachlorcarbazol mit Antimonpentachlorid behandelt. Das letztere wurde nach und nach in der Kälte zu dem Hexachlorcarbazol zugefügt und dabei die äufserst heftige Reaction durch Kühlen gemäfsigt. Der Kolbeninhalt war braun und dickflüssig geworden; derselbe wurde tüchtig durchgeschüttelt und zur Vollendung der Reaction dann einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Bei Anwendung einer höheren Temperatur verkohlte viel.

Nach Beendigung der Einwirkung wurde zu dem Reactionsproduct concentrirte Salzsäure zugefügt und filtrirt. Der

Digitized by Google

Rückstand wurde mehreremal mit Salzsäure ausgekocht und ausgewaschen, um das Antimon in Lösung zu bringen.

Der unlösliche Theil wurde zur Entfernung von unverändertem Hexachlorcarbazol und Zersetzungsproducten mehreremal heifs mit Alkohol ausgezogen. Der Rückstand wird dabei farblos und bildet schliefslich ein feines weifses Pulver, welches aus Benzol krystallisirt wurde. Dasselbe enthält 8 Atome Chlor.

0,1786 g gaben 0,4600 AgCl.
0,2250 g gaben 0,5800 AgCl.

	Berechnet für $C_{12}Cl_8HN$	Gefunden	
Cl	64,10	64,28	63,77.

Das Octochlorcarbazol krystallisirt aus Benzol in schönen feinen weifsen Nadeln, schmilzt bei 275° ohne sich zu zersetzen. Sublimirt gleichfalls in Nadeln. Es löst sich leicht in siedendem Benzol, schwer in kaltem Benzol; in Alkohol, Aether und Eisessig löst es sich wenig. Es löst sich weder in kalter noch in heifser concentrirter Schwefelsäure. Fügt man zu kalter Schwefelsäure, in der etwas Octochlorcarbazol suspendirt ist, eine Spur Salpetersäure, so löst es sich langsam mit prächtig blauer Farbe. Die blaue Färbung verschwindet nach einiger Zeit, um einer goldgelben Platz zu machen.

Kalte wie heifse Salpetersäure verändern das Octochlorcarbazol nicht; ebensowenig alkoholische Kalilauge.

Perchlorbenzol aus Carbazol.

Durch Einwirkung von Antimonchlorid bei hoher Temperatur wird sowohl das Hexachlor- wie das Octochlorcarbazol in Perchlorbenzol verwandelt. Perchlordiphenyl wurde hierbei nicht beobachtet. Hexachlorcarbazol wurde im zugeschmolzenen Rohr mit einem grofsen Ueberschufs von Antimonchlorid auf 160° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich reichlich Chlorwasserstoffgas. Dieselbe wurde wieder zugeschmolzen

Digitized by Google

und während 10 bis 12 Stunden auf 220° erhitzt, dann geöffnet, wieder geschlossen und 10 Stunden auf 250° erwärmt. Beim Erkalten schieden sich in reichlicher Menge Nadeln aus; ein Theil war verkohlt. Mit Salzsäure wurde das Antimon entfernt, dann das Product mit Kalilauge gewaschen und mit Benzol ausgezogen. Darauf wurde das Gelöste sublimirt und nochmals aus Benzol krystallisirt.

Es wurden lange weifse Nadeln erhalten, die bei 223° schmelzen und genau die Eigenschaften des Perchlorbenzols besitzen.

0,1910 g gaben 0,5740 AgCl.

	Berechnet für C_6Cl_6	Gefunden
Cl	74,65	74,34.

Ueber Dampfdichtebestimmungen im Dampfe von Fünffach-Schwefelphosphor;

von Dr. *Wilhelm Knecht.*

Die vortreffliche Methode der Dampfdichtebestimmung hochsiedender Körper von V. Meyer im Schwefeldampf unter Anwendung der Wood'schen Legirung als Sperrflüssigkeit hat bald nach ihrem Bekanntwerden zwei nicht unwesentliche Erweiterungen erfahren, durch welche ihre Anwendbarkeit eine sehr allgemeine geworden ist.

Perrenoud einerseits zeigte, dafs der Ausdehnungscoëfficient der Wood'schen Legirung zwischen 98 und 260° genau derselbe ist, wie zwischen 260 und 440° *), welche Thatsache später von V. Meyer bestätigt wurde.

*) Diese Annalen **187**, 77.

Digitized by Google

Dadurch wurde es möglich, das Verfahren für alle zwischen 100 und 440° siedenden Substanzen anzuwenden, wenn man nur dafür Sorge trägt, während der Dauer des Versuchs eine bekannte constante Temperatur herzustellen.

Graebe *) einerseits benutzte als Mittel zur Herstellung der constanten Verdampfungstemperatur den Fünffach-Schwefelphosphor, dessen Siedepunkt von Hittorf zu 530° angegeben ist **).

Ohne indessen eine Neubestimmung der Constanten der Wood'schen Legirung vorzunehmen, resp. deren specifisches Gewicht bei dieser Temperatur zu bestimmen, ging er von der Annahme aus, die, wie ich gleich zeigen werde, sich als richtig erwies, dafs der Dilatationscoëfficient auch bis zu dieser *hohen* Temperatur derselbe bleibe, und ermittelte er den Werth des specifischen Gewichts derselben für 530° zu 9,051 durch Rechnung. Auf seinen Wunsch hin habe ich es unternommen, denselben experimentell zu bestimmen. Dabei bin ich ganz analog verfahren, wie seinerzeit V. Meyer bei Bestimmungen derselben Art für die Temperatur des Schwefeldampfes und waren die hierzu angewendeten Apparate dieselben, wie sie zur Ausführung von Dampfdichtebestimmungen nach dieser Methode gebräuchlich sind.

I. Versuch :

Gewicht des leeren Kugelrohres . . . . . 7,5 g

„ des mit Metall von 99° C. gefüllten Kugelrohres . . . . 239,4 g

Gewicht des gefüllten Kugelrohres nach dem Erhitzen . . . . 229,1 g.

231,9 g Metall von 99° C. verloren beim Erhitzen auf 530° durch Ausfliefsen 10,3 g.

1 g verlor demnach 0,044 g.

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 1646.

) Pogg. Ann. **126, 193.

Digitized by Google

II. Versuch :

Gewicht des leeren Kugelrohres . . . . 6,5 g

" des mit Metall von 99° gefüllten Rohres . , ... 241,5 g

Gewicht des gefüllten Kugelrohres nach dem Erhitzen . . . . 231,5 g.

235 g Metall von 99° verloren beim Erhitzen auf 530° durch Ausfließen 10 g.

1 g = 0,0426.

Das specifische Gewicht berechnet sich nach :

$$g = \frac{b}{\frac{a}{9,608} \cdot 1,013522},$$

worin bedeuten :

b Rest des Metalls nach dem Versuche;

a angewandte Metallmenge;

9,608 specifisches Gewicht der Wood'schen Legirung von 9,8° C.

Danach ergiebt sich aus I :

$$g = \frac{221,6}{\frac{231,9}{9,608} \cdot 1,013522} = 9,05;$$

aus II :

$$g = \frac{225}{\frac{235}{9,608} \cdot 1,013522} = 9,07,$$

d. h. im Mittel beträgt das specifische Gewicht der Wood-schen Legirung für die Siedetemperatur des Fünffach-Schwefelphosphors (530°) = 9,06, ein Werth, der von dem durch Graebe mittelst Rechnung gefundenen nicht abweicht.

Der Ausdehnungscoëfficient der Wood'schen Legirung ist also von 100 bis 530° C. als ziemlich constant zu betrachten und es kann demnach die Methode, ursprünglich nur für Körper bestimmt, die im Schwefeldampfe kochen, ohne Bedenken auch für höher siedende Substanzen angewendet werden.

Verschiedene Beobachtungen legten die Vermuthung nahe, dafs bei so hohen Temperaturen der Phosphor mit der Wood-

Digitized by Google

schen Legirung sich verbinde, was insofern kostspielig wäre, als eine einmal gebrauchte Metallmenge ohne Weiteres nicht mehr zu gebrauchen wäre. Mannigfach angestellte Untersuchungen erwiesen jedoch, dafs dem nicht so ist und dafs demnach auch bei Anwendung von Schwefelphosphor die Wood'sche Legirung wiederholt gebraucht werden kann.

Schon Graebe hatte gefunden, dafs das Reinigen der Glasgefäfse eine weit gröfsere Sorgfalt erheischt, als bei Bestimmungen im Schwefeldampf. Wer nur einmal Dampfdichtebestimmungen im letzteren ausgeführt, der weifs wie äufserst leicht die Gefäfse mit einer Messerklinge gereinigt werden können. Bei Schwefelphosphor führt diefs nicht zum Ziele. Ich habe deshalb, wie schon Graebe gethan, das auf etwa 100° erkaltete Gefäfs in eine Schale mit siedendem Wasser gehängt und so durch längeres Kochen und Digeriren die Phosphorschwefelverbindungen aufgelöst. Nur dadurch ist es möglich, das Fläschchen derart rein zu erhalten, dafs es ohne Bedenken gewogen werden kann.

Im Folgenden theile ich nun einige nach dieser Methode ausgeführte Bestimmungen mit. Die Berechnung geschieht nach der von V. Meyer angegebenen Formel, nur hat man darin die veränderte Temperatur 530° statt 444° und das specifische Gewicht der Wood'schen Legirung bei 530°, nämlich 9,06, statt desjenigen bei 444° einzusetzen, so dafs die Formel folgendermafsen lautet :

$$D = \frac{S \,.\, 760 \,.\, (1 + 0{,}00366 \,.\, 530)}{0{,}001293 \,.\, [P + {}^2/_3 p] \left[\left(\frac{a}{9{,}608} + \frac{q}{13{,}6} \right)(1 + 0{,}0000303 \,.\, 431) - \frac{r}{9{,}06} \right]}.$$

1) *Triphenylbenzol.*

Schon die Entdecker dieses Körpers *) waren der An-

*) Engler und Heine, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft [illegible], 638.

Digitized by Google

sicht, dafs demselben seinem chemischen und physikalischen Verhalten zufolge ein gröfseres Moleculargewicht zukommen müsse, als das durch die empirische Formel C_8H_6 ausgedrückte. Ein Versuch, dessen Dampfdichte zu bestimmen, schlug fehl, weil der Körper zu hoch siedet, um nach Dumas im Schwefeldampfe zum Vergasen gebracht zu werden. Im siedenden Schwefelphosphor läfst sich aber diese Bestimmung ausführen:

S = 0,0912 g	a = 265,8 g
q = 0,9 g	r = 76 g
P = 732 mm	p = 36 mm.

	Berechnet für $C_6H_3(C_6H_5)_3$	Gefunden
Dampfdichte	10,58	10,51.

2) *Isodinaphtyl* (W. Smith).

In der Hoffnung, durch Wasserstoffabspaltung aus dem Naphtalin Anthracen zu gewinnen, leitete W. Smith Naphtalindampf durch glühende Röhren; es wurde allerdings Wasserstoff frei, aber das Destillat enthielt kein Anthracen, sondern war ein Dinaphtyl mit dem Schmelzpunkte 204°. Dieses Isodinaphtyl diente mir zum Versuche.

S = 0,0679 g	a = 260,2 g
q = 0,9 g	r = 88,5 g
P = 729 mm	p = 34 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}$	Gefunden
Dampfdichte	8,787	8,865.

3) *Dinaphtylketon* (Kollarits und Merz).

S = 0,0697 g	a = 285,3 g
q = 0,9 g	r = 114,10 g
P = 729,5 mm	p = 38 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_7\text{-}CO\text{-}C_{10}H_7$	Gefunden
Dampfdichte	9,26	9,07.

Digitized by Google

4) *Tetraphenyläthan.*

Das Tetraphenyläthan, $C_2H_2(C_6H_5)_4$, aus Benzpinakon durch Jodwasserstoff und Phosphor erhalten, besitzt, wie ich an einem von Herrn Prof. Graebe mir überlassenen Präparate constatirt habe, einen Siedepunkt, welcher oberhalb der Kochtemperatur des Schwefels liegt.

Die Dampfdichtebestimmung ergab :

S = 0,0822 g	a = 283,2 g
q = 0,9 g	r = 122,1 g
P = 727 mm	p = 83 mm.

	Berechnet für $C_{26}H_{22}$	Gefunden
Dampfdichte	11,55	11,65.

Genf, Universitätslaboratorium, 22. December 1879.

Ueber die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen;

von *Adolf Baeyer.*

(Eingelaufen den 20. Januar 1880.)

Zweite Abhandlung*).

Einleitung.

Die Fortsetzung der Untersuchung über die Phtaleïne der Phenole hat endlich zu einem befriedigenden Abschlufs geführt und die Natur dieser für die Wissenschaft und die Technik gleich interessanten Gruppe von Substanzen vollständig klar gelegt. Dieses Resultat ist durch das Studium des Benzolphtaleïns und des Phenolphtaleïns erzielt worden, wie

*) Erste Abhandlung : diese Annalen **182**, 1.

Digitized by Google

aus der folgenden historischen und theoretischen Einleitung hervorgeht, welche des besseren Verständnisses halber der ausführlichen Schilderung des Verhaltens dieser beiden Substanzen vorangeschickt ist.

In der ersten Mittheilung über das Phtaleïn des Phenols *) äufserte ich mich folgendermafsen über die Constitution desselben :

„Das Phtaleïn des Phenols entsteht nach folgender Gleichung, die der Bildung des Sulfobenzids aus wasserfreier Schwefelsäure und Benzol entspricht :

$$C_8H_4O_3 + 2\,C_6H_6O = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O.$$

„Hiernach wäre die einfachste Annahme, dafs die Phtalsäure in zwei Phenole eingreift und eine Verbindung liefert, die dem Sulfobenzid entspricht :

$$C_6H_4(COC_6H_4 . OH)_2.$$

„Wenn dieser Vorgang vielleicht dabei auch stattfindet, so ist er doch aller Wahrscheinlichkeit nach nicht der einzige, weil das Phtaleïn sich in Kalilauge mit prachtvoller Fuchsinfarbe löst und durch Zinkstaub in alkalischer Lösung entfärbt wird.“

Die Vorstellung, welche ich mir damals von der Constitution des Phenolphtaleïns machte, wird durch folgende Formel verdeutlicht :

$$C_6H_4 \begin{matrix} -C\text{———}C_6H_4OH \\ \mid \rangle O_2 \\ -C\text{———}C_6H_4OH \end{matrix} .$$

Als später die Synthese des Oxyanthrachinons aus Phtalsäure und Phenol gelungen war **) und das Anthrachinon als ein Doppelketon aufgefafst wurde, erschien die Analogie zwischen dem Phtaleïn und dem Oxyanthrachinon noch mehr

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 659.

) Baeyer und Caro, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **7, 968.

Digitized by Google

in die Augen springend. So hiefs es in einer Mittheilung vom Jahre 1876 *):

„Die nach längerer Unterbrechung wieder aufgenommene Untersuchung des Phenolphtaleïns hat zu unerwarteten Resultaten geführt, welche geeignet sind, neues Licht auf das Verhalten der für die Phtaleïne und die Anthrachinonabkömmlinge so bedeutungsvollen Gruppe COCO zu werfen.“

Eine Auffassung, die in folgender Zusammenstellung ihren Ausdruck findet:

$$C_6H_4{-COC_6H_4OH \atop -COC_6H_4OH}$$
Phtaleïn

$$C_6H_4{-CO- \atop -CO-}C_6H_3(OH)$$
Oxyanthrachinon.

Die ausführliche Untersuchung des Resorcinphtaleïns **) (Fluoresceïn), welche in der Zwischenzeit stattgefunden hatte, schien ebenfalls für die Richtigkeit dieser Formel zu sprechen, da die zahlreichen Umsetzungsproducte sich alle sehr gut mit der entsprechenden Formel:

$$C_6H_4{-CO-C_6H_3—OH \atop -CO-C_6H_3—OH} \Big\rangle O$$

in Einklang bringen liefsen.

Die erste Thatsache, welche sich nur sehr schwierig mit der Ketonformel vereinbaren liefs, war die im Winter 76/77 gemachte Beobachtung, dafs der in der Kalischmelze aus dem Phenolphtaleïn entstehende Körper Dioxybenzophenon ist. Wollte man bei der Ansicht beharren, dafs der Anhydridsauerstoff des Phtalsäureanhydrids gegen die Phenolreste ausgetauscht wird, so mufste man bei der Erklärung der Bildung des Dioxybenzophenons zu einer Wanderung des einen Phenolrestes seine Zuflucht nehmen. Liefs man dagegen eins von

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 1230.

) Diese Annalen **183, 1.

Digitized by Google

den beiden anderen Sauerstoffatomen des Phtalsäureanhydrids bei der Bildung der Phtaleïne austreten, so war sofort die Entstehung des Dioxybenzophenons in ungezwungenster Weise erklärt, wie aus folgenden Formeln ersichtlich ist :

$$1)\quad C_6H_4\begin{matrix}-CO-C_6H_4OH\\-CO-C_6H_4OH\end{matrix};$$

$$2)\quad \begin{matrix}C_6H_4OH\ C_6H_4OH\\ \diagdown\ \diagup \\ C_6H_4\begin{matrix}-C\\-CO\end{matrix}\!\!>O.\end{matrix}$$

Trotzdem erschien diese Formel unannehmbar, weil das Chlorid des Phtaleïns durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert wird, während man doch hätte erwarten müssen, dafs ein Körper von der Constitution :

$$\begin{matrix}C_6H_4Cl\ C_6H_4Cl\\ \diagdown\ \diagup \\ C_6H_4\begin{matrix}-C\\-CO\end{matrix}\!\!>O\end{matrix}$$

unter diesen Bedingungen durch Wasseraufnahme in eine Säure umgewandelt werden würde.

Eine neue Periode in der Geschichte der Phtalsäurederivate begann mit der Entdeckung, welche H e s s e r t bei der im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchung des Phtalaldehyds machte, dafs dieser Körper gar kein Aldehyd, sondern das innere Anhydrid einer Benzolalkoholsäure ist. Der erste Gedanke, welcher sich bei dieser Beobachtung aufdrängte, war natürlich der, dafs das Chlorid der Phtalsäure nicht so constituirt ist wie allgemein angenommen wird. Indessen führten darauf bezügliche Versuche zu keinem Resultat und man mufste sich damit zufrieden geben, die Bildung des Phtalids (Phtalaldehyds) durch folgende Gleichung wiederzugeben :

$$C_6H_4\begin{matrix}-COCl\\-COCl\end{matrix} + 4\,H = C_6H_4\begin{matrix}-CH_2\\-CO\end{matrix}\!\!>O + 2\,HCl.$$

Die Uebereinstimmung, welche zwischen der Constitution des Phtalids und der aus der Bildung des Dioxybenzophenons

Digitized by Google

abgeleiteten Formel 2 des Phtaleïns stattfindet, veranlafste erneute Versuche, diesen Zusammenhang experimentell nachzuweisen, welche indessen nur einen theilweisen Erfolg hatten.

Das hauptsächliche Hindernifs für die Annahme der Formel 2 war nämlich die Widerstandsfähigkeit des Phtaleïnchlorids gegen Kalihydrat gewesen. Es gelang nun zwar diefs zu beseitigen, indem gefunden wurde dafs man aus einer Lösung des Phtaleïnchlorids in weingeistigem Kali den Alkohol wegkochen kann, ohne dafs die Substanz ausfällt; indessen war es nicht möglich aus der so entstandenen Säure Dichlortriphenylmethan darzustellen, wodurch erst der Beweis für die Richtigkeit der Formel beigebracht worden wäre.

Das Verhalten der alkalischen Lösung des Phtaleïnchlorids ist folgendes :

Auf Zusatz einer Säure fällt unverändertes Phtaleïnchlorid aus, kocht man aber die alkalische Lösung mit Zinkstaub, so entsteht eine beständige Säure, welche sich als identisch mit dem früher durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Phtaleïnchlorid erhaltenen Phtalinchlorid erwies. Bei Anwendung der Formel 2 mufs die unbeständige Säure sowie ihr beständiges Reductionsproduct folgendermafsen formulirt werden :

$$\begin{array}{c} C_6H_4Cl \quad C_6H_4Cl \\ \diagdown \; \diagup \\ C_6H_4 \begin{array}{l} -C-OH \\ -CO_2H \end{array} \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} C_6H_4Cl \quad C_6H_4Cl \\ \diagdown \; \diagup \\ C_6H_4 \begin{array}{l} -C-H \\ -CO_2H \end{array} \end{array}$$

Säure aus Phtaleïnchlorid — Phtalinchlorid.

Fafst man die vorstehende Formel des Phtalinchlorids genauer ins Auge, so stellt dieselbe ebenfalls die Carbonsäure eines zweifach-gechlorten Triphenylmethans dar, woraus man den Schlufs ziehen mufste, dafs das Phtalinchlorid beim Erhitzen mit Kalk ein gechlortes Triphenylmethan geben würde. Diefs war aber nicht der Fall, die ganze Masse verkohlte bei dem Versuche und damit war die Richtigkeit der Formel 2, bei der Möglichkeit die angeführten Thatsachen wenn auch

Digitized by Google

etwas gezwungen ebenfalls mit der Formel 1 zu erklären, wieder in Frage gestellt.

Während des ganzen Verlaufs der Untersuchung hatte mich die Ueberzeugung nicht verlassen, dafs sich alle Schwierigkeiten mit Leichtigkeit beseitigen lassen würden, wenn es gelingen sollte das Phtaleïn des Benzols darzustellen, d. h. den Körper, der aus Benzol nach demselben Gesetze gebildet wird wie das Phtaleïn des Phenols aus dem Phenol. Zahlreiche Versuche, die ich hier übergehen will, wurden zu diesem Zwecke angestellt, aber alle ohne Erfolg, und es gelang erst Friedel und Crafts*) vermittelst ihrer neu aufgefundenen Chloraluminiummethode die so lange gesuchte Substanz durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und Phtalylchlorür darzustellen. Ich überzeugte mich sofort durch Versuche, welche im III. Kapitel dieser Abhandlung beschrieben sind, dafs die von Friedel und Crafts Phtalophenon genannte Substanz die Muttersubstanz des Phenolphtaleïns ist, und bat dann die genannten Forscher um Erlaubnifs, das Phtalophenon einem eingehenderen Studium zu unterwerfen, welche mir auch auf das bereitwilligste gewährt wurde.

Das Resultat dieser im I. und II. Kapitel niedergelegten Untersuchung hat endlich alle Zweifel über die Natur der Phtaleïne und ihrer Abkömmlinge beseitigt, wie aus der folgenden Zusammenstellung der wichtigsten theoretischen Ergebnisse hervorgehen wird.

Friedel und Crafts hatten dem Phtalophenon die Formel $C_6H_4{-COC_6H_5 \atop -COC_6H_5}$ gegeben; bei der Untersuchung dieses Körpers stellte sich indessen heraus, dafs derselbe ein Diphenylphtalid von der Constitution :

---

*) Rev. scientifique, mars 1878.


Digitized by Google

$$\begin{array}{c} C_6H_5\ \ C_6H_5 \\ \diagdown\ \diagup \\ C_6H_4 \begin{array}{l} -C \\ -CO \end{array} \!\!>\! O \end{array}$$

ist, welches mit gleichem Rechte als das innere Anhydrid der Orthocarbonsäure des Triphenylcarbinols aufgefafst werden kann :

$$C \begin{array}{l} -C_6H_5 \\ -C_6H_5 \\ -C_6H_4CO \\ -O \end{array} \!\!> .$$

Wässerige Kalilauge wirkt nicht auf dasselbe ein, alkoholische dagegen verwandelt es genau ebenso wie das Phtaleïnchlorid in das Salz einer Säure, welche bei dem Versuche sie in Freiheit zu setzen Diphenylphtalid regenerirt. Diese Säure ist die Orthocarbonsäure des Triphenylcarbinols :

$$C \begin{array}{l} -C_6H_5 \\ -C_6H_5 \\ -C_6H_4CO_2H \\ -OH \end{array} .$$

Kocht man die alkalische Lösung mit Zinkstaub, so entsteht genau wie beim Phtaleïnchlorid eine beständige Säure, die Orthocarbonsäure des Triphenylmethans :

$$C \begin{array}{l} -C_6H_5 \\ -C_6H_5 \\ -C_6H_4CO_2H \\ -H \end{array} ,$$

welche beim Erhitzen mit Barythydrat in Kohlensäure und Triphenylmethan zerfällt. Diese letztere Reaction, welche beim Phtaleïnchlorid wegen Verkohlung der ganzen Masse nicht beobachtet werden konnte, hat die Frage nach der Constitution des Diphenylphtalids und damit auch der Phtaleïne in endgültiger Weise entschieden.

Das Diphenylphtalid geht nämlich durch eine Dinitro- und eine Diamidoverbindung in ein Dioxydiphenylphtalid über, welches identisch ist mit dem Phtaleïn des Phenols und daher folgendermafsen formulirt werden mufs :

Digitized by Google

$$\begin{array}{c} C_6H_4OH\ C_6H_4OH \\ \diagdown\ \diagup \\ C_6H_4{-C \atop -CO}\!\!> \end{array} \quad \text{oder} \quad C{-C_6H_4OH \atop {-C_6H_4OH \atop {-C_6H_4CO\diagdown \atop -O\quad\diagup}}},$$

so dafs also bei der Entstehung des Phtaleïns aus Phtalsäureanhydrid nicht der Anhydridsauerstoff des letzteren, sondern eins von den beiden anderen Atomen durch Phenolreste ersetzt wird :

$$C_6H_4{-CO \atop -CO}\!\!>O + 2\,C_6H_5OH = \begin{array}{c} C_6H_4OH\ C_6H_4OH \\ \diagdown\ \diagup \\ C_6H_4{-C \atop -CO}\!\!>O \end{array} + H_2O.$$

Das Phenolphtaleïn zeigt zwei leicht angreifbare Stellen, erstens die beiden Phenolhydroxyle und zweitens die Anhydridgruppe. Die Phenolreste zeigen alle Erscheinungen, welche man bei den Polyphenolen zu sehen gewohnt ist; die Substanz giebt einen Diacetyläther, ein Dichlorid, also ein zweifach-gechlortes Diphenylphtalid, und ein Tetrabromsubstitutionsproduct. Was die Stellung der Hydroxyle gegen den Kohlenstoff des Methans betrifft, so ist dieselbe noch nicht direct festgestellt; indessen kann man aus dem Umstande dafs Phenole in denen die Parastellung besetzt ist, wie Parachlorphenol und Parakresol, kein Phtaleïn sondern ein Phtaleïnanhydrid liefern, während Orthoderivate diefs mit der gröfsten Leichtigkeit thun, den Schlufs ziehen, dafs die Hydroxyle in der Parastellung stehen. Das Zerfallen des Phenolphtaleïns in Benzoësäure und Dioxybenzophenon beim Schmelzen mit Kali :

$$C{-C_6H_4OH \atop {-C_6H_4OH \atop {-C_6H_4CO\diagdown \atop -O\quad\diagup}}} + H_2O = C{-C_6H_4OH \atop {-C_6H_4OH \atop =O}} + C_6H_5CO_2H$$

ist eine ganz glatte Reaction und wird daher gestatten, diese Frage zu beantworten, sobald die Constitution des betreffenden Dioxybenzophenons definitiv festgestellt sein wird.

Digitized by Google

Während die Erscheinungen, welche durch die Gegenwart der Hydroxyle im Phenolphtaleïn bedingt sind, nichts Charakteristisches darbieten, so ist dagegen das Verhalten der Anhydridgruppe in hohem Grade interessant. Zunächst erinnert die violette Färbung der Salze an die nahen Beziehungen, in denen diese Substanz zu dem Aurin und dem Fuchsin steht:

$$C\begin{array}{l} -C_6H_4OH \\ -C_6H_4OH \\ -C_6H_4CO \\ -O \end{array}\!\!\Big> \qquad C\begin{array}{l} -C_6H_4OH \\ -C_6H_4OH \\ -C_6H_4 \\ -O \end{array}\!\!\Big> \qquad C\begin{array}{l} -C_6H_4NH_2 \\ -C_6H_4NH_2 \\ -C_6H_4 \\ -NH_2Cl \end{array}\!\!\Big>$$

Phenolphtaleïn — Aurin — Fuchsin.

Die violette Färbung der Phtaleïnsalze verschwindet beim Versetzen einer verdünnten Lösung mit concentrirter Natronlauge und erscheint wieder beim Verdünnen. Wenn hierfür keine experimentelle Erklärung gegeben werden kann, so ist doch sehr wahrscheinlich, dafs hierbei der nämliche Vorgang stattfindet, wie bei der Behandlung des Diphenylphtalids mit alkoholischer Kalilauge, dafs nämlich die Anhydridbildung unter Wasseraufnahme gesprengt und eine Carbinolsäure gebildet wird:

$$C\begin{array}{l} -C_6H_4OH \\ -C_6H_4OH \\ -C_6H_4CO_2H \\ -OH \end{array}$$

entfärbtes Phtaleïn.

Die Bildung einer Leukoverbindung (des Phtalins) durch Reduction des Phenolphtaleïns entspricht durchaus dem Vorgange bei der Entstehung des Leukoaurins und des Leukanilins:

$$C\begin{array}{l} -C_6H_4OH \\ -C_6H_4OH \\ -C_6H_4CO_2H \\ -H \end{array} \qquad C\begin{array}{l} -C_6H_4OH \\ -C_6H_4OH \\ -C_6H_4OH \\ -H \end{array} \qquad C\begin{array}{l} -C_6H_4NH_2 \\ -C_6H_4NH_2 \\ -C_6H_4NH_2 \\ -H \end{array}$$

Phtalin — Leukoaurin — Leukanilin.

Endlich geben alle drei Körper beim Schmelzen mit Kali oder Erhitzen mit Wasser dasselbe Dioxybenzophenon vom Schmelzpunkt 210°.

Digitized by Google

Das Phtalin, die Dioxytriphenylmethancarbonsäure, wird durch Natriumamalgam in essigsaurer Lösung durch Reduction der Carboxyl- zur Alkoholgruppe in das Phtalol übergeführt, ebenso wie unter gleichen Umständen Benzoësäure zu Benzylalkohol reducirt wird :

$$C\begin{cases}-C_6H_4OH\\-C_6H_4OH\\-C_6H_4CH_2OH\\-H\end{cases}$$

Das Phtalol entspricht dem Reductionsproduct des Galleïns, dem Gallin.

Im übrigen verhält sich das Phtalin genau wie die Muttersubstanz, die Triphenylmethancarbonsäure, und zugleich wie ein doppeltes Phenol.

Das interessanteste Derivat des Phtalins ist das durch Wasserabspaltung daraus entstehende Phtalidin nebst dem Oxydationsproduct desselben, dem Phtalideïn. Die Bildung des Phtalidins ist unabhängig von der Gegenwart der Phenolhydroxyle und findet ebenso bei der Muttersubstanz des Phtalins, der Triphenylmethancarbonsäure, statt. Behandelt man letztere mit concentrirter Schwefelsäure, so entsteht durch innere Condensation Phenylanthranol :

$$C\begin{cases}-C_6H_5\\-C_6H_5\\-C_6H_4COOH\\-H\end{cases} = C\begin{cases}-C_6H_5\\-C_6H_4\\ \\-C_6H_4\end{cases}\!\!>COH = C_6H_4\begin{matrix}C_6H_5\\|\\-C-\\|\\-C-\\|\\OH\end{matrix}C_6H_4 + H_2O.$$

Das Phenylanthranol giebt beim Erhitzen mit Zinkstaub Phenylanthracen :

$$C_6H_4\begin{matrix}C_6H_5\\-C-\\|\\-C-\\H\end{matrix}C_6H_4.$$

Digitized by Google

Phenylanthracen sowie Phenylanthranol liefern endlich das dem Anthrachinon entsprechende Phenyloxanthranol :

$$C_6H_4{<}^{-CO-}_{-CO-}{>}C_6H_4 \qquad\qquad C_6H_4{<}^{-C(OH)(C_6H_5)-}_{-CO-}{>}C_6H_4$$

Anthrachinon — Phenyloxanthranol.

Dementsprechend entsteht aus dem Phtalin das Phtalidin und aus letzterem das Phtalideïn :

$$C_6H_4{<}^{-C(C_6H_4OH)-}_{-C(OH)-}{>}C_6H_3OH \qquad\qquad C_6H_4{<}^{-C(OH)(C_6H_4OH)-}_{-C(O)-}{>}C_6H_3OH.$$

Phtalidin — Phtalideïn.

Das Verhalten dieser beiden letzteren Substanzen ist durchaus so, wie man es von einem Dioxyphenylanthranol und einem Dioxyphenyloxanthranol zu erwarten berechtigt ist.

Nach dieser kurzen Uebersicht gruppiren sich die Abkömmlinge des Diphenylphtalids und des Phenolphtaleïns folgendermafsen :

Diphenylphtalid.

Abkömmlinge vom

Triphenylmethan :	*Phenylanthracen* :
Diphenylphtalid	Phenyloxanthranol
Triphenylmethancarbonsäure.	Phenylanthranol
—	Phenylanthracen.

Phenolphtaleïn.

Abkömmlinge vom

Triphenylmethan :	*Phenylanthracen* :
Phenolphtaleïn	Phtalideïn
Phenolphtalin	Phtalidin.
Phenolphtalol	—

Bei der Ausführung dieser langwierigen Untersuchung haben mich der Reihe nach besonders die Herren J. Grabowski, C. Schraube, J. B. Burkhardt, P. Friedländer und A. Schillinger auf das Eifrigste unterstützt. Indem ich

Digitized by Google

denselben dafür meinen besten Dank ausspreche, bemerke ich noch, dafs Kapitel VII von Herrn C. Schraube, Kapitel VI und VIII von Herrn J. B. Burkhardt und Kapitel II von Herrn A. Schillinger bearbeitet worden sind.

Der besseren Uebersicht halber ist der Inhalt der folgenden Abhandlung in einem Register zusammengestellt.

Inhaltsverzeichnifs.

Digitized by Google

2) Diacetylphenolphtaleïn $C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$.
3) Methyläther des Phenolphtaleïns.
4) Chlorid des Phenolphtaleïns ein Dichlordiphenylphtalid $C_{20}H_{12}Cl_2O_2$.
5) Dichlortriphenylcarbinolcarbonsäure.
6) Sulfosäure des Phenolphtaleïns.
7) Tetrabromphenolphtaleïn $C_{20}H_{10}Br_4O_4$.
8) Diacetyltetrabromphtaleïn $C_{20}H_8Br_4(C_2H_3O)_2$.
9) Das Phtalin des Phenols eine Dioxytriphenylmethan-orthocarbonsäure $C_{20}H_{16}O_4$.
10) Diacetylphenolphtalin $C_{20}H_{14}O_4(C_2H_3O)_2$.
11) Das Chlorid des Phenolphtalins eine Dichlortriphenyl-methanorthocarbonsäure $C_{20}H_{14}O_2Cl_2$.
12) Tetrabromphenolphtalin $C_{20}H_{12}Br_4O_4$.
13) Diacetyltetrabromphenolphtalin $C_{20}H_{10}Br_4O_4(C_2H_3O)_2$.
14) Das Phtalol des Phenols $C_{20}H_{18}O_3$.
15) Triacetylphenolphtalol $C_{20}H_{15}O_3(C_2H_3O)_3$.

Kapitel V.

Die Abkömmlinge des Phenolphtaleïns, welche sich vom Phenylanthracen ableiten.

1) Das Phtalidin des Phenols ein Dioxyphenylanthranol $C_{20}H_{14}O_3$.
2) Tetrabromphenolphtalidin $C_{20}H_{10}Br_4O_3$.
3) Diacetyltetrabromphenolphtalidin $C_{20}H_8Br_4O_3(C_2H_3O)_2$.
4) Phenolphtalidinchlorid ein Dichlorphenylanthranol $C_{20}H_{12}Cl_2O$.
5) Das Chlorid des Phenolhydrophtalidins $C_{20}H_{14}OCl_2$.
6) Das Hydrophtalidin des Phenols.
7) Das Phtalideïn des Phenols ein Dioxyphenyloxanthranol $C_{20}H_{14}O_4$.
8) Diacetylphenolphtalideïn $C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$.

Digitized by Google

9) Tetrabromphenolphtalideïn $C_{20}H_{10}Br_4O_4$.

10) Diacetyltetrabromphenolphtalideïn $C_{20}H_8Br_4O_4(C_2H_3O)_2$.

11) Phenolphtalideïnchlorid ein Dichlorphenyloxanthranol $C_{20}H_{12}Cl_2O_2$.

12) Verbindungen des Phtalideïns mit Phenolen.

Kapitel VI.

Einwirkung von Ammoniak auf Phenolphtaleïn und seine Derivate.

1) Diimidophenolphtaleïn $C_{20}H_{16}N_2O_2$.

2) Tetrabromdiimidophenolphtaleïn $C_{20}H_{12}Br_4N_2O_2$.

3) Dinitrodibromdiimidophenolphtaleïn $C_{20}H_{12}Br_2(NO_2)_2N_2O_2$.

4) Tetraacetyltetrabromdiimidophenolphtaleïn $C_{20}H_8Br_4N_2O_2(C_2H_3O)_4$.

Kapitel VII.

Oxydation des Tetrabromphenolphtaleïns.

1) Bromrosochinon und Bromhydrorosochinon $C_{12}H_4Br_4O_2$ und $C_{12}H_8Br_4O_2$.

Kapitel VIII.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf die Phtaleïn- und Phtalideïnverbindungen.

1) Dioxybenzophenon $C_{13}H_{10}O_3$.

2) Diacetyldioxybenzophenon $C_{13}H_8O_3(C_2H_3O)_2$.

3) Tetrabromdioxybenzophenon $C_{13}H_6Br_4O_3$.

4) Dioxybenzhydrol.

Kapitel IX.

Bildung von Oxyanthrachinon beim Erhitzen von Phenolphtaleïn mit concentrirter Schwefelsäure.

1) Dibromoxyanthrachinon und Dibromphenol.

Digitized by Google

Kapitel I. Abkömmlinge des Diphenylphtalids, welche zur Gruppe des Triphenylmethans gehören.

1) *Diphenylphtalid (Phtalophenon).*

Das Diphenylphtalid wurde nach der Methode von Friedel und Crafts*) dargestellt. In ein Gemisch von 80 g Phtalylchlorid und 320 g mit Schwefelsäure gereinigtem und umkrystallisirtem Benzol, welches genau auf der Temperatur von 40° erhalten wird, wurde unter Umschütteln Aluminiumchlorid in kleinen Portionen bis zur Beendigung der Reaction eingetragen. Nach Beendigung der Operation, die ungefähr zwei Stunden dauerte und etwa 60 bis 70 g unzersetztes Aluminiumchlorid erforderte, wurde der gröfste Theil des überschüssigen Benzols abdestillirt und die zurückbleibende dickflüssige Masse wiederholt mit Wasser und verdünnter Natronlauge ausgekocht, bis sie fest und bröckelig wurde. Zur Reinigung wird dieselbe in heifsem Alkohol gelöst und mit Thierkohle behandelt. Beim Erkalten scheidet sich das Diphenylphtalid in farblosen kleinen Nadeln vom Schmelzpunkte 112° aus. Die Ausbeute beträgt 80 bis 90 pC. vom angewendeten Phtalylchlorid. Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüngelber Farbe, welche beim Erhitzen violett wird, indem sich, wie es scheint, die Sulfosäure des Phenyloxanthranols bildet.

2) *Triphenylcarbinolorthocarbonsäure.*

Kocht man Diphenylphtalid mit einem grofsen Ueberschusse alkoholischer Kali- oder Natronlösung, so löst sich dasselbe auf; ist die Flüssigkeit sehr concentrirt, so findet eine Ausscheidung von Nädelchen statt, die sich auf Zusatz von Wasser wieder lösen. Nach dem Wegkochen des Alkohols aus der

*) Comptes rendus 11. Juni 1877 und Revue scientifique 2. März 1878.

Digitized by Google

mit Wasser verdünnten Flüssigkeit bleibt dieselbe klar, vorausgesetzt, dafs genug alkoholisches Alkali angewendet worden war; tritt eine Trübung ein, die auf Zusatz von Wasser nicht verschwindet, so fügt man neuerdings alkoholisches Kali hinzu und behandelt die Flüssigkeit noch einmal in derselben Weise. Die so erhaltene klare wässerige Lösung enthält also nicht mehr das in Alkalien vollständig unlösliche Diphenylphtalid, sondern eine Säure, welche nach der Art ihrer Entstehung nichts anderes als eine durch Wasseraufnahme gebildete Triphenylcarbinolorthocarbonsäure sein kann. Es gelingt aber nicht dieselbe aus dem Salz durch Säuren abzuscheiden, da auf Zusatz von Mineralsäuren ein Niederschlag sich ausscheidet, der nicht mehr in Alkalien löslich ist und aus unverändertem Diphenylphtalid besteht. Bei Anwendung von Essigsäure löst sich zwar ein Theil des Niederschlages wieder in Natronlauge, der gröfste Theil desselben besteht jedoch aus zurückgebildetem Diphenylphtalid, so dafs es nicht möglich war die Carbonsäure zu isoliren. Der Vorgang der bei der Lösung des Diphenylphtalids in alkoholischer Kalilauge stattfindet, ist offenbar folgender:

$$C\begin{cases}-C_6H_5\\-C_6H_5\\-C_6H_4CO\\-O\end{cases}\!\!\Big\rangle + H_2O = C\begin{cases}-C_6H_5\\-C_6H_5\\-C_6H_4COOH\\-OH\end{cases}$$

Diphenylphtalid — Triphenylcarbinolorthocarbonsäure

und entspricht vollständig der von Hessert*) beobachteten Bildung der Benzolorthoalkoholsäure bei der Behandlung des Phtalids mit Alkalien:

$$C\begin{cases}-H\\-H\\-C_6H_4CO\\-O\end{cases}\!\!\Big\rangle + H_2O = C\begin{cases}-H\\-H\\-C_6H_4COOH\\-OH\end{cases}$$

Phtalid — Benzolorthoalkoholsäure.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 11, 237.

Digitized by Google

In Bezug auf die Beständigkeit dieser Säure ist jedoch ein erheblicher Unterschied vorhanden, da die Benzolortho-alkoholsäure isolirbar ist und erst beim Kochen mit Wasser oder beim trockenen Erhitzen auf 118° unter Wasserverlust in Phtalid übergeht, während bei der zweifach phenylirten Substanz diese Anhydridbildung von selbst stattfindet, wie diefs auch beim Meconin der Fall ist.

3) *Triphenylmethancarbonsäure* *).

Zur Darstellung dieser Säure kocht man das Diphenylphtalid mit concentrirter alkoholischer Natronlauge, bis die Flüssigkeit nach Wasserzusatz und Wegkochen des Alkohols klar bleibt, fügt Zinkstaub hinzu und erhitzt nun einige Zeit zum Sieden. Aus der verdünnten und abfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich auf Säurezusatz farblose, zu Flocken vereinigte Nädelchen ab, welche aus Alkohol umkrystallisirt in gröfseren, bei 155 bis 157° schmelzenden Nadeln erhalten werden.

Eine Analyse derselben ergab :

0,2465 g Substanz gaben 0,7516 CO_2 und 0,1235 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2$	Gefunden
C	83,33	83,15
H	5,56	5,57.

Die Substanz ist also durch Ersetzung eines Hydroxyls vermittelst Wasserstoff aus der Triphenylcarbinolcarbonsäure entstanden, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist :

$$C\begin{matrix}-C_6H_5\\-C_6H_5\\-C_6H_4COOH\\-OH\end{matrix} + H_2 = C\begin{matrix}-C_6H_5\\-C_6H_5\\-C_6H_4COOH\\-H\end{matrix} + H_2O.$$

Die Triphenylmethancarbonsäure löst sich nach längerem Aufbewahren an der Luft nicht mehr vollständig klar in

*) A. Baeyer, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12**, 644.

Alkalien auf, wahrscheinlich wegen einer durch Oxydation bewirkten Rückbildung von Diphenylphtalid. Vollständig und glatt läfst sich diese Umwandlung durch Kochen der Säure in Eisessiglösung unter Zusatz von Chromsäure bewerkstelligen, wobei das Diphenylphtalid sogleich ganz rein wieder erhalten wird.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in Aether und Eisessig leicht löslich; sie löst sich ferner mit Leichtigkeit in verdünnten kaustischen und kohlensauren Alkalien; in concentrirten kaustischen Alkalien löst sie sich in der Wärme auf, die Flüssigkeit trübt sich aber beim Erkalten durch Abscheiden des betreffenden Salzes. Die Triphenylmethancarbonsäure ist eine starke Säure und zersetzt zum Beispiel in der Wärme kohlensauren Kalk unter Bildung eines löslichen Salzes. Die Carboxylgruppe durch Behandeln mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung ähnlich wie bei der Bildung des Phtalols zu reduciren, gelang nicht. Beim vorsichtigen Erhitzen für sich ist die Substanz vollständig und unzersetzt flüchtig und unterscheidet sich dadurch wesentlich von der isomeren Triphenylessigsäure, welche nach E. und O. Fischer *) unter diesen Umständen zum gröfsten Theile in Kohlensäure und Triphenylmethan zerfällt. Um diese Zersetzung bei der Triphenylmethancarbonsäure herbeizuführen, bedarf man sehr energischer Mittel und verfährt am zweckmäfsigsten folgendermafsen : Man schmilzt in einer Schale ein Gemisch der Säure mit Barythydrat bis zum vollständigen Entweichen des Krystallwassers und bringt die trockene Masse in eine kleine Retorte und destillirt bei allmäliger Steigerung der Temperatur. Das in sehr reichlicher Menge übergehende, krystallinisch erstarrende Destillat wird zur Reinigung in alkoholischer Lösung mit Thierkohle behandelt und liefert beim Verdunsten der Flüssigkeit

---

*) Diese Annalen **194**, 262.

Digitized by Google

sofort reines Triphenylmethan in Form farbloser Nadeln, vom Schmelzpunkte 92,5°; die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Zur Identificirung wurde das Triphenylmethan zunächst mit Eisessig und Chromsäure behandelt; das erhaltene Triphenylcarbinol zeigte den Schmelzpunkt 159°, in Uebereinstimmung mit den Angaben von E. und O. Fischer, während Hemilian*) 157° angiebt. Ferner wurde das Triphenylmethan nach der Methode von E. und O. Fischer**) durch Nitriren, Reduciren und Erhitzen der so erhaltenen salzsauren Basis in Rosanilin verwandelt, welches in Alkohol gelöst das bekannte Fuchsinspectrum in unzweifelhafter Weise zeigte.

Kapitel II. Abkömmlinge des Diphenylphtalids, welche zur Gruppe des Anthracens gehören; von *A. Schillinger.*

1) *Phenylanthranol.*

Die charakteristischste Reaction der Triphenylmethancarbonsäure ist die Bildung einer der Anthracenreihe angehörigen Substanz bei der Einwirkung Wasser entziehender Mittel. Uebergiefst man Triphenylmethancarbonsäure mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Masse unter gelinder Erwärmung im ersten Augenblicke gelb, dann braun und löst sich schliefslich vollständig auf; setzt man nun Wasser hinzu, so scheidet sich ein grün-gelber, körnig-krystallinischer Niederschlag aus, der zum gröfsten Theile aus Phenylanthranol besteht. Erwärmt man die Säure mit Phosphorpentachlorid, so färbt sich die Masse gelb unter Bildung desselben Körpers; auch Phosphorsäureanhydrid wirkt in derselben Weise, doch liefert die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure eine gröfsere Ausbeute und ein reineres Product. Zur Darstellung des Phenylanthranols verfährt man am

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 1206.

**) Diese Annalen 194, 272.

Digitized by Google

besten folgendermafsen : 1 Theil fein zerriebener Säure wird mit 3 Theilen reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen und innig gemischt. Nachdem sich Alles zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit gelöst hat, wird dieselbe in Wasser gegossen und der sich dabei ausscheidende gelbe körnig-krystallinische Niederschlag nach dem Zerreiben mit einer kalten Lösung von kohlensaurem Natron behandelt, wodurch etwa noch unzersetzt gebliebene Säure, sowie kleine Mengen von gebildeten Sulfosäuren entfernt werden, während die Substanz selbst darin vollständig unlöslich ist. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird darauf abgeprefst und in heifsem absoluten Alkohol gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich das Phenylanthranol in gelben Nädelchen ab, welche an der Luft unveränderlich sind.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz gab folgende Zahlen :

0,198 g Substanz gaben 0,6445 CO_2 und 0,091 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}O$	Gefunden
C	88,88	88,77
H	5,18	5,11.

Die Zusammensetzung dieser Substanz gestattet, dieselbe als ein phenylirtes Derivat des von Liebermann und Topf*) durch Reduction aus dem Anthrachinon erhaltenen Anthranols $C_{14}H_{10}O$ zu betrachten; eine Annahme, welche durch die Vergleichung der Eigenschaften beider Substanzen vollständige Bestätigung findet.

Anthranol.	*Phenylanthranol.*
Krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Nadeln.	Krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln.
Scheidet sich beim Erkalten einer heifs gesättigten alkoholischen Lösung aus.	Löst sich in heifsem Alkohol, Ligroïn, Aceton mit gelber Farbe und scheidet sich beim Erkalten

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 9, 1201.

Digitized by Google

Anthranol.	*Phenylanthranol.*
	zum gröſsten Theile aus, auch Aether löst es leicht mit sehr starker grün-gelber Fluorescenz.
Verdünnte Alkalien lösen Anthranol in der Kälte kaum, beim Kochen stark mit gelber Farbe; Säuren scheiden es aus der Lösung in schön citronengelben Flocken aus.	Phenylanthranol löst sich in verdünnten caustischen und kohlensauren Alkalien in der Kälte kaum, in der Wärme mit gelber Farbe, Säuren scheiden es in Form gelber Flocken aus.
Schmilzt zwischen 163 und 170°, färbt sich bei höherem Erhitzen grün und verkohlt dann ohne zu sublimiren.	Schmilzt bei 141 bis 144° unter Bräunung, höher erhitzt destillirt ein kleiner Theil, während die Hauptmasse verkohlt.
Mit Essigsäureanhydrid erhitzt giebt es ein Monacetylderivat.	Mit Essigsäureanhydrid erhitzt giebt es ein Monacetylderivat.
Mit Zinkstaub erhitzt liefert es Anthracen.	Mit Zinkstaub erhitzt liefert es Phenylanthracen.
Mit Jodwasserstoff und gelbem Phosphor gekocht geht es in Anthracendihydrür über.	Mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf 150 bis 170° erhitzt liefert es Phenylanthracendihydrür.
Mit Chromsäure in Eisessiglösung behandelt giebt es Anthrachinon.	Mit Chromsäure in Eisessiglösung behandelt giebt es Phenyloxanthranol.

Da das Anthranol durch Vertretung eines Sauerstoffatomes durch zwei Wasserstoffatome aus dem Anthrachinon entsteht, so sind für ersteres zwei Formeln möglich :

$$C_6H_4{-CH_2- \atop -CO-}C_6H_4 \qquad\qquad C_6H_4{-CH\text{——} \atop \mid \atop -C(OH)-}C_6H_4.$$

Liebermann und Topf haben sich, und wohl mit vollem Recht, wegen der Löslichkeit des Anthranols in Alkalien und der Bildung eines Monacetylderivates für die letztere Formel entschieden. Betrachtet man unter Zugrundelegung derselben die Umwandlung der Triphenylmethancarbonsäure in Phenylanthranol, so besteht dieselbe in zwei inneren Condensationen : zunächst greift die in einem Benzolreste in der Orthostellung befindliche Carboxylgruppe unter Wasseraustritt in einen zweiten Benzolrest ebenfalls in der Orthostellung ein, und dann ver-

Digitized by Google

bindet sich der von der Carboxylgruppe herrührende Kohlenstoff mit dem Methankohlenstoff, indem der Sauerstoff des ersteren durch den Wasserstoff des letzteren in ein Hydroxyl verwandelt wird:

$$C\begin{cases}-C_6H_5\\-C_6H_5\\-H\\-C_6H_4COOH\end{cases} - H_2O = C\begin{cases}-C_6H_5\\-C_6H_4\\ \quad\;\; \Big\rangle C(OH)\\-C_6H_4\end{cases}$$

Triphenylmethancarbonsäure — Phenylanthranol.

Die Beziehungen der letzteren Substanz zum Anthranol treten deutlicher hervor, wenn man die Formeln folgendermafsen schreibt:

$$C_6H_4\begin{matrix}H\\|\\-C-\\|\\-C-\\|\\OH\end{matrix}C_6H_4 \qquad\qquad C_6H_4\begin{matrix}C_6H_5\\|\\-C-\\|\\-C-\\|\\OH\end{matrix}C_6H_4$$

Anthranol — Phenylanthranol.

Für die Feststellung der Constitution des Phenylanthranols sind zwei Punkte von wesentlicher Bedeutung, nämlich der Nachweis einer Hydroxylgruppe in demselben durch Herstellung eines Acetylderivates, und zweitens die Ueberführung des Phenylanthranols in Phenylanthracen.

2) *Acetylphenylanthranol.*

Die Löslichkeit des Phenylanthranols in Alkalien macht die Existenz einer Hydroxylgruppe in demselben wahrscheinlich. Um einen weiteren Beweis dafür beizubringen, wurde es mit Essigsäureanhydrid behandelt, wobei es in der That in eine Monacetylverbindung übergeht. Phenylanthranol wurde mit dem 3 bis 4 fachen Gewicht Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang im Oelbade auf 140° erwärmt und das überschüssige Essigsäureanhydrid in der üblichen Weise durch Behandeln mit Alkohol entfernt. Die zurückbleibende Masse in heifsem

Digitized by Google

Alkohol gelöst und mit Thierkohle behandelt giebt nach dem Abdestilliren der gröfsten Menge des Alkohols nach dem Erkalten der Flüssigkeit gelbe sternförmig gruppirte Nädelchen, die nach der Längsaxe gedreht erscheinen. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 165 bis 166° (uncorrigirt), stärker erhitzt destillirt es in kleinen Mengen fast ohne Abscheidung von Kohle.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen :

0,1812 g Substanz gaben 0,5635 CO_2 und 0,092 H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{16}O_2$	Gefunden
C	84,61	84,81
H	5,13	5,64.

Die Substanz ist also ein Monacetylphenylanthranol $C_{20}H_{13}O(C_2H_3O)$. Sie löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton leicht mit blauer Fluorescenz, wird von concentrirter Schwefelsäure sofort unter Rückbildung der Generatoren zersetzt, ist dagegen gegen verdünnte Alkalien und kohlensaure Alkalien sehr beständig. Concentrirte Natronlauge färbt die Krystalle erst roth und löst sie dann beim Erwärmen mit gelber Farbe.

3) *Phenyloxanthranol.*

Das Phenylanthranol läfst sich durch Oxydationsmittel leicht in Phenyloxanthranol überführen. Zur Darstellung des Phenyloxanthranols verfährt man am besten folgendermafsen : Das Phenylanthranol wird in heifsem Eisessig gelöst und mit einem Ueberschusse von fein gepulvertem chromsauren Kali etwa 10 Minuten am Rückflufskühler gekocht. Die Flüssigkeit wird darauf in viel Wasser gegossen, wobei das Phenyloxanthranol sich in farblosen käsigen Flocken ausscheidet, die beim Kochen krystallinisch werden. Zur Reinigung wird die Substanz in heifsem Alkohol gelöst und mit Wasser ausgespritzt, wobei sie sich in farblosen, glänzenden Blättchen ausscheidet. Da

Digitized by Google

diesen Krystallen eine Spur von Chromoxyd anhaftete, wurden sie zur Analyse aus Eisessig umkrystallisirt, aus welchem sich die Substanz in farblosen spitzen rhombischen Täfelchen vom Schmelzpunkt 208° abscheidet. Da dieselbe sich am Lichte roth färbt, wurde sie zur Analyse im Dunkeln im Vacuum getrocknet und gab dann folgende Zahlen :

0,1563 g Substanz gaben 0,479 CO_2 und 0,072 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_2$	Gefunden
C	83,92	83,58
H	4,89	5,11.

Der Körper ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit intensiv purpurrother Farbe, welche ein wenig charakteristisches Spectrum zeigt Verdunkelung aller Farben mit Ausnahme von Roth und Orange. Erhitzt man die Flüssigkeit, so wird sie blau und zeigt nun einen starken Absorptionsstreifen an der Grenze zwischen Blau und Grün und zwei schwächere einander genäherte im Gelb. Bei noch stärkerem Erhitzen tritt eine violette Färbung ein, welche ähnliche spectrale Erscheinungen zeigt wie die nicht erwärmte Lösung. Der Grund dieser verschiedenen Färbung beruht aller Wahrscheinlichkeit nach auf der Bildung von Sulfosäuren. In caustischen und kohlensauren Alkalien ist die Substanz unlöslich; schmelzendes Kali färbt sie roth, ohne sie zu lösen.

Das Phenyloxanthranol steht zu dem Phenylanthranol offenbar in derselben Beziehung wie das Anthrachinon zu dem Anthranol :

$$C_6H_4{<}^{-CO-}_{-CO-}{>}C_6H_4 \qquad \qquad \begin{array}{c} HO \;\; C_6H_5 \\ \diagdown\diagup \\ C_6H_4{<}^{-C-}_{-CO-}{>}C_6H_4 \end{array}$$

Anthrachinon — Phenyloxanthranol.

$$\begin{array}{ccc} & H & \\ & | & \\ & -C- & \\ C_6H_4 & | & C_6H_4 \\ & -C- & \\ & | & \\ & OH & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & C_6H_5 & \\ & | & \\ & -C- & \\ C_6H_4 & | & C_6H_4 \\ & -C- & \\ & | & \\ & OH & \end{array}$$

Anthranol Phenylanthranol.

Die Oxydation des Anthranols findet so statt, dafs beide C-Atome von einander gelöst und mit einem O-Atom verbunden werden. In dem Phenylanthranol wird ebenfalls die Bindung der beiden C-Atome gesprengt und eins derselben in gleicher Weise wie beim Anthrachinon mit Sauerstoff verbunden. An dem andern C-Atom dagegen, welches mit einem Phenyl verbunden ist, findet der Sauerstoff keinen Platz um sich mit 2 Affinitäten anzulagern und mufs daher in Form der Hydroxylgruppe eintreten. Diese Hydroxylgruppe befindet sich, wie man aus der oben stehenden Formel ersieht, in einer ähnlichen Stellung wie im Triphenylcarbinol und mufs daher auch ähnliche Eigenschaften besitzen, das heifst in ihrem Verhalten gegen Säureanhydride in der Mitte zwischen einem Alkohol und einer Säure stehen und zweitens leicht durch Wasserstoff ersetzt werden können.

Wird Phenyloxanthranol mit Essigsäureanhydrid 5 Stunden gekocht und das überschüssige Essigsäureanhydrid abgedampft, so hinterbleibt eine dicke Flüssigkeit, die beim Erkalten über Schwefelsäure eine röthliche Krystallmasse abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man schwach röthliche compacte aber undeutlich ausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 168 bis 176°. Mit Wasser läfst sich der Körper ohne Zersetzung kochen, Schwefelsäure zersetzt ihn dagegen schon in der Kälte, da dieselbe ihn mit derselben Farbe wie das Phenyloxanthranol löst und auch auf Zusatz von Wasser dieses letztere abscheidet. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

Digitized by Google

	Berechnet für $C_{22}H_{16}O_3$	Gefunden
C	80,49	82,27
H	4,87	4,89,

welche in der Mitte liegen zwischen der Zusammensetzung des Phenyloxanthranols und des Monoacetylderivats.

Da hiernach die Substanz wahrscheinlich nicht vollständig acetylirt war, wurde Phenyloxanthranol mit Essigsäureanhydrid in einem zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt. Man erhält so nach dem Abdampfen ebenfalls Krystalle, die aus Benzol umkrystallisirt einen Schmelzpunkt von 194 bis 196° sonst aber dasselbe Verhalten zeigten, wie das oben beschriebene Product. Chloracetyl wirkt ebenfalls ein.

Wenn es hiernach bisher auch nicht gelungen ist, ein Acetylderivat in reinem Zustande darzustellen, so ist doch andererseits die Existenz eines solchen mit Bestimmtheit nachgewiesen.

Das Phenyloxanthranol wird durch Erhitzen mit Zinkstaub in Eisessiglösung zu Phenylanthranol reducirt. Antimonchlorid giebt damit beim Erhitzen einen rothen Körper, der ein höheres Condensationsproduct zu sein scheint. Triphenylmethancarbonsäure und Phenylanthranol verhalten sich ebenso gegen dieses Reagens.

4) *Phenylanthracen.*

Ebenso wie das Anthranol beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen liefert, giebt das Phenylanthranol Phenylanthracen. Es treten hierbei in reichlicher Menge gelbe Dämpfe auf, die sich zu einer röthlichbraunen Masse verdichten. Zur Reinigung wird die alkoholische Lösung derselben längere Zeit mit Thierkohle gekocht und heifs filtrirt. Beim Erkalten scheiden sich gelbe, das Licht stark brechende Blättchen aus, welche aus reinem Phenylanthracen bestehen und einen Schmelzpunkt von

Digitized by Google

152 bis 153° zeigen, der sich beim Umkrystallisiren nicht ändert. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,1513 g Substanz gaben 0,525 CO_2 und 0,0766 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}$	Gefunden
C	94,49	94,36
H	5,51	5,68.

Das Phenylanthracen löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform in der Wärme leicht und scheidet sich beim Erkalten daraus in Blättchen ab. Die Lösung besitzt eine blaue Fluorescenz. Es löst sich in der Wärme in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim weiteren Erhitzen braun und schmutzig wird, wahrscheinlich unter Bildung von Sulfosäuren, da Wasser nichts mehr aus der Lösung fällt. Beim Erhitzen für sich entwickelt es Dämpfe, welche sich zu allmälig erstarrenden Oeltropfen verdichten. Das Phenylanthracen verbindet sich ebenso wie Anthracen mit Pikrinsäure. Die Lösung des Kohlenwasserstoffs in Benzol färbt sich auf Zusatz von Pikrinsäure tiefroth und scheidet beim Verdunsten rothe Krystalle ab. Wie das Anthracen beim Kochen mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig Anthrachinon liefert, so giebt das Phenylanthracen beim Kochen mit Eisessig und chromsaurem Kali Phenyloxanthranol. Eine Vergleichung der Formeln dieser beiden Körper :

```
       C6H5                    C6H5  OH
        |                         \/
       -C-                       -C-
C6H4    |    C6H4         C6H4    |    C6H4
      -CH-                       -CO-
```

Phenylanthracen — Phenyloxanthranol.

ergiebt, dafs die Oxydation des Kohlenstoffpaares in beiden Fällen soweit als möglich getrieben wird, da in dem Phenyloxanthranol die eine Affinität des einen Kohlenstoffatoms gegen die Einwirkung des Sauerstoffs geschützt wird. Das auf dem

Digitized by Google

beschriebenen Wege aus dem Phenylanthracen gewonnene Phenyloxanthranol zeigte den dieser Substanz eigenen Schmelzpunkt 208° und die charakteristische Färbung mit concentrirter Schwefelsäure.

Diphenylphtalid und Triphenylmethancarbonsäure liefern beim Glühen mit Zinkstaub ebenfalls Phenylanthracen, aber nur in sehr geringer Menge.

5) *Phenylanthracendihydrür.*

Das Phenylanthranol zeigt sich gegen die gewöhnlichen Reductionsmittel sehr beständig. So wird es in Eisessiglösung durch halbstündiges Kochen mit Zinkstaub oder Natriumamalgam nicht verändert, ebenso ist Natriumamalgam ohne Wirkung auf die alkoholische Lösung. Jodwasserstoff reducirt es dagegen leicht unter Bildung von Phenylanthracendihydrür und wasserstoffreicheren Verbindungen. Phenylanthracen konnte auf diesem Wege nicht gewonnen werden.

Zur Darstellung des Dihydrürs kann man Phenyloxanthranol mit bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor einige Stunden auf 150 bis 170° erhitzen. Merkwürdigerweise gelingt diese Operation eben so gut beim Erhitzen von Triphenylmethancarbonsäure mit denselben Reagentien auf 180 bis 200° während 5 bis 6 Stunden. Diese letztere Reaction ist wohl so zu erklären, dafs die Jodwasserstoffsäure die Carboxylgruppe in ein Säurejodür verwandelt, welches dann unter Abspaltung von Jodwasserstoff zuerst Phenyloxanthranol liefert, ähnlich wie das bei der Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors der Fall ist. Zur Reinigung wird das schmierige Reactionsproduct in ätherischer Lösung mit schwefliger Säure geschüttelt, der Aether abdestillirt, der Rückstand in alkoholischer Lösung mit Thierkohle möglichst entfärbt und die Lösung zur Krystallisation gebracht. Die beim freiwilligen Verdunsten sich abscheidenden braunen zu

Digitized by Google

Rosetten vereinigten Krystalle werden hierauf destillirt, wobei das Phenylanthracendihydrür als farbloses krystallinisch erstarrendes Oel übergeht. Der Schmelzpunkt liegt bei 120 bis 120,5°. Bei höherer Temperatur destillirt es unzersetzt. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,1316 g Substanz gaben 0,4506 CO_2 und 0,0752 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}$	Gefunden
C	93,78	93,38
H	6,25	6,34.

Die Eigenschaften des Phenylanthracendihydrürs stimmen mit denen des Anthracendihydrürs *) vollständig überein, mit Ausnahme des Umstandes, dafs die Anthracenverbindung mit Pikrinsäure keine Verbindung eingeht, während die vorliegende Substanz in Benzol gelöst auf Zusatz von Pikrinsäure eine bräunlichrothe Farbe annimmt und auch beim Verdunsten der Flüssigkeit eben so gefärbte Krystalle liefert. Es mufs dahingestellt bleiben, ob diefs der Substanz eigenthümlich ist oder auf der Beimengung einer kleinen Quantität Phenylanthracen beruht. Die Substanz ist in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Chloroform in der Wärme leicht löslich und zeigt in diesen Lösungen wie das Anthracendihydrür blaue Fluorescenz. Durch halbstündiges Kochen einer mit Chromsäure versetzten Lösung in Eisessig wird es bis zu Phenyloxanthranol oxydirt; letzteres, wohl durch Verdünnen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt, zeigte Krystallform, Schmelzpunkt und die charakteristische Färbung beim Uebergiefsen mit Schwefelsäure, welche dem Phenyloxanthranol zukommt. Durch höheres und längeres Erhitzen des Phenyloxanthranols oder der Triphenylmethancarbonsäure mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor wird ein wasserstoff-

*) Graebe und Liebermann, diese Annalen Suppl. **7**, 265.

Digitized by Google

reicheres Product erhalten. Auf diese Weise wurde ein Kohlenwasserstoff gewonnen, welcher aus Alkohol und Ligroïn leicht in farblosen Krystallen krystallisirt und bei 86 bis 88° schmilzt. Die Analyse ergab Zahlen, die ungefähr für die Zusammensetzung des Tetrahydrürs sprechen; indessen konnte wegen der geringen Menge des Materials nicht nachgewiesen werden, ob ein einheitliches Product, oder ein Gemenge von Di- und Hexahydrür vorlag. Letztere Annahme ist die wahrscheinlichere, da Graebe und Liebermann bei der Untersuchung eines auf dieselbe Weise erhaltenen Hydrürs von der Zusammensetzung des Tetrahydrürs gefunden haben, dafs es aus einem solchen Gemische bestand. Jedenfalls war übrigens bei dem vorliegenden Kohlenwasserstoff keine tiefer greifende Zersetzung eingetreten, da er bei der Oxydation Phenyloxanthranol lieferte.

6) *Condensationsproduct von Phenyloxanthranol mit Benzol.*

Versetzt man die rothe Lösung des Phenyloxanthranols in concentrirter Schwefelsäure mit Benzol, so geht die Farbe nach einiger Zeit in schmutzig Violett, dann in Braun und schliefslich in Grün über. Giefst man diese Lösung in Wasser, so erhält man nach dem Verdampfen des Benzols ein braunes Product, das durch Umkrystallisiren aus Benzol-Alkohol in farblose Krystalle umgewandelt werden kann. Die Zusammensetzung dieser Substanz ist $C_{26}H_{18}O$, sie ist also aus dem Phenyloxanthranol durch Aufnahme eines Benzols und Abspaltung eines Wassers entstanden :

$$C_{20}H_{14}O_2 + C_6H_6 = C_{26}H_{18}O + H_2O.$$

Phenol verhält sich ähnlich gegen das Phenyloxanthranol und liefert ein farbloses Condensationsproduct, welches ebenso wie die Benzolverbindung noch ausführlicher untersucht werden soll.

Digitized by Google

Kapitel III. Ueberführung des Diphenylphtalids in das Phtaleïn des Phenols.

Wie in der Einleitung schon angegeben worden ist, kann das Diphenylphtalid durch Einführung von zwei Nitrogruppen und Ersatz derselben durch zwei Hydroxyle in das Phenolphtaleïn umgewandelt werden, so dafs letzteres als ein zweifach-hydroxylirtes Diphenylphtalid oder als Diphenolphtalid bezeichnet werden kann.

1) *Dinitrodiphenylphtalid.*

10 g Diphenylphtalid wurden nach und nach bei gewöhnlicher Temperatur in 100 g Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5 eingetragen. Wasser fällt daraus nach kurzem Stehen farblose amorphe Flocken, welche nach dem Waschen und Trocknen in heifsem Holzgeist gelöst wurden, aus dem sich die Substanz beim Erkalten in allmälig erstarrenden Oeltropfen abscheidet. Da der Schmelzpunkt auch nach mehrfacher Wiederholung der letzteren Operation zwischen 75 und 95° schwankte, lag offenbar ein Gemenge von verschiedenen Substanzen und zwar von isomeren Dinitroverbindungen vor, da die Analyse genau mit der Zusammensetzung eines Dinitrodiphenylphtalids übereinstimmende Zahlen lieferte.

0,1648 g Substanz gaben 0,3852 CO_2 und 0,0518 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O_2$	Gefunden
C	63,84	63,74
H	3,19	3,48.

Von dem Verhalten gegen Reagentien sei nur bemerkt, dafs beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure eine Alizarin ähnliche Substanz gebildet wird.

2) *Diamidodiphenylphtalid.*

Da die Trennung der isomeren Dinitroverbindungen nicht sofort gelang, wurde das Gemisch mit Zinn und Salzsäure

Digitized by Google

reducirt und die gebildeten Basen nach dem Entfernen des Zinns mit Schwefelwasserstoff vermittelst kohlensaurem Natron gefällt. Beim Erkalten einer mit dem getrockneten Niederschlage heifs gesättigten alkoholischen Lösung scheiden sich diamantglänzende aus dicken Platten bestehende Krystalle ab, welche genau bei 179 bis 180° schmelzen. Beim Eindampfen wird eine andere Substanz in geringerer Menge in Krystallkrusten gewonnen, welche bei 205° schmilzt und der Analyse nach ein isomeres Diamidodiphenylphtalid ist, aber nicht genauer untersucht wurde.

Die bei 179 bis 180° schmelzenden Krystalle zeigten bei 120° getrocknet folgende Zusammensetzung :

0,2228 g gaben 0,619 CO_2 und 0,106 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{12}(NH_2)_2O_2$	Gefunden
C	75,94	75,77
H	5,06	5,28.

Die Formel ist also :

$$C\begin{cases}-C_6H_4NH_2\\-C_6H_4NH_2\\-C_6H_4CO\\-O\end{cases}\!\!\!\!>$$

Die Substanz ist im amorphen Zustande in Alkohol und Aether ziemlich leicht, im krystallisirten dagegen ziemlich schwer löslich, in Benzol und Wasser schwer, in Ligroïn nicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure giebt beim Erhitzen damit Anthrachinon.

Das Diamidodiphenylphtalid löst sich in Essigsäure mit rothvioletter Farbe, in Salzsäure ohne Färbung.

Mit Holzgeist und wenig Salzsäure 4 Stunden auf 180° erhitzt liefert die Substanz einen grünen Farbstoff, der identisch mit dem von O. Fischer durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Dimethylanilin erhaltenen Phtaleïn des Dimethylanilins zu sein scheint, welches seiner Bildung und Zusammensetzung nach ein Tetramethyldiamidodiphenylphtalid :

Digitized by Google

$$C\begin{cases}-C_6H_4N(CH_3)_2\\-C_6H_4N(CH_3)_2\\-C_6H_4CO\\-O\end{cases}$$

ist.

Mit salpetriger Säure in saurer Lösung erwärmt geht endlich das Diamidodiphenylphtalid in die Dioxysubstanz über, welche sich dabei in farblosen Flocken ausscheidet und in alkalischer Lösung dasselbe Spectrum zeigt, wie das gewöhnliche Phenolphtaleïn. Da dieselbe endlich alle charakteristischen Reactionen des Phtaleïns giebt, so ist damit der Beweis geliefert, dafs das Phtaleïn des Phenols nichts anderes ist als ein Dioxydiphenylphtalid, und dafs ihm demnach die Formel :

$$C\begin{cases}-C_6H_4OH\\-C_6H_4OH\\-C_6H_4CO\\-O\end{cases}$$

zukommt.

Kapitel IV. Das Phtaleïn des Phenols und die Abkömmlinge desselben, welche sich vom Triphenylmethan ableiten.

1) *Das Phtaleïn des Phenols, ein Dioxydiphenylphtalid.*

Erhitzt man Phenol mit Phtalsäureanhydrid, so findet keine Einwirkung statt. Erst auf Zusatz eines wasserentziehenden Mittels, z. B. Schwefelsäure oder Zinnchlorid, färbt sich die Masse gelbroth, unter Bildung des Phtaleïns.

Zur Darstellung dieses Körpers ist die Anwendung des Chlorzinns am vortheilhaftesten. Erhitzt man Phtalsäureanhydrid und Phenol mit Zinnchlorid auf 100° C., so erhält man eine schön rothviolette Schmelze, die nach mehrstündigem Erhitzen braunroth wird. Bei 115 bis 120° C. ist die Ausbeute besser, ohne dafs dabei schmierige Nebenproducte entstehen. Das Erhitzen darf nicht zu lange fortgesetzt werden, wie sich aus folgender Beobachtungsreihe ergiebt :

Digitized by Google

1,5 g Phtalsäureanhydrid
2 g Phenol
2,5 g Zinnchlorid

auf 115 bis 120° erhitzt gaben nach 1½ Stunden 1,7, nach 5 Stunden 2,1, nach 8 Stunden 2,0 und zwar weniger reines Product. Zur Darstellung des Phtaleïns erhitzt man das Gemenge der drei Substanzen in den angegebenen Verhältnissen 5 Stunden auf 115 bis 120° und erwärmt die so erhaltene braunrothe Schmelze mit etwas Wasser auf dem Wasserbade. Die dabei ungelöst bleibende gelbe körnige Masse wird mit Wasser gewaschen, in kohlensaurem Natron gelöst, die Lösung vom Zinniederschlag abfiltrirt und durch Salzsäure gefällt. Man erhält das Phtaleïn auf diese Weise in beinahe reinem Zustande als hellgelbes Krystallpulver. Wegen des hohen Preises des Zinnchlorids ist die Anwendung von Schwefelsäure aber ökonomischer, obgleich die Ausbeute geringer ist.

Nach sehr zahlreichen Versuchen hat sich folgende Methode am besten bewährt. Zu einer heifs bereiteten und auf 115° abgekühlten Lösung von 250 g Phtalsäureanhydrid in 200 g concentrirter destillirter Schwefelsäure setzt man 500 g geschmolzenes Phenol hinzu und erwärmt 10 bis 12 Stunden auf 115 bis 120° mit der Vorsicht, dafs das Thermometer auch nicht vorübergehend über 120° C. steigt. Die noch heifse Schmelze wird darauf in kochendes Wasser gegossen und unter öfterem Erneuern des Wassers so lange ausgekocht, bis der Geruch nach Phenol verschwunden ist. Die hierbei abfallenden Waschwasser werden durch Eindampfen concentrirt und lassen nach längerem Stehen fast die ganze Menge der nicht in Phtaleïn umgewandelten Phtalsäure auskrystallisiren. Der nach dem Auskochen erhaltene gelbe körnige Rückstand wird mit warmer sehr verdünnter Natronlauge ausgezogen, welche das Phtaleïn mit tief violetter Farbe löst, während die als Nebenproduct gebildeten Phtaleïn-

Digitized by Google

anhydride zurückbleiben. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit Essigsäure gefällt, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Die ganze Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Phtaleïns setzt sich dabei als sandiges gelblichweifses Pulver ab, welches für die meisten Verwendungen rein genug ist. Zur vollständigen Reinigung werden 10 Th. des Rohproducts mit 60 Th. absolutem Alkohol und 5 Th. trockener Thierkohle $1^1/_2$ Stunden am Rückflufskühler gekocht, die Masse durch ein Faltenfilter heifs filtrirt, die Thierkohle noch mit 20 Th. siedendem Alkohol nachgewaschen und das Filtrat durch Abdestilliren auf $^3/_8$ des Volums eingeengt. Auf Zusatz von Wasser wird diese alkoholische Lösung milchig getrübt und setzt nach einigem Stehen mit Harztröpfchen verunreinigte Phtaleïnkrystalle ab. Um dieses Harz zu entfernen verfährt man zweckmäfsig so, dafs man die alkoholische Lösung in Portionen von etwa 40 g mit 320 g kalten Wassers vermischt, einmal kräftig durchschüttelt, einige Secunden stehen läfst und dann schnell von einigen ausgeschiedenen Harztropfen durch Coliren trennt. Die durchgegossene Flüssigkeit wird in einem Kolben im Wasserbade schnell erhitzt, wobei die milchige Trübung unter Abscheidung eines weifsen Krystallpulvers verschwindet.

Die Menge der abgeschiedenen Krystalle nimmt durch Verdampfen des Alkohols etwas zu. Man thut indessen gut, den Alkohol nicht ganz abzudestilliren, weil dadurch das zuerst abgeschiedene ganz reine Product wieder verunreinigt wird. Es empfiehlt sich daher, den offenen Kolben mit der Flüssigkeit 1 bis $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade zu erwärmen, dann die Flüssigkeit abzugiefsen und noch so lange auf dem Wasserbade zu erhitzen, bis die Abscheidung von Krystallen aufhört. Die Ausbeute an reinem Phtaleïn beträgt bei gut geleiteter Operation circa 75 pC. des Phtalsäureanhydrids.

Digitized by Google

Eigenschaften.

Das Phenolphtaleïn wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren in Form von farblosen harzigen Tröpfchen gefällt, welche die Flüssigkeit milchig erscheinen lassen und nach einiger Zeit in ein körniges, farbloses oder gelbliches Krystallpulver übergehen. Aus der Mutterlauge scheiden sich nach längerem Stehen gröfsere Krystalle ab, welche auch durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure auf 150 bis 200° C. erhalten werden können. Diese Krystalle sind entweder farblos, oder durch eine schwer zu entfernende Verunreinigung etwas bräunlich gefärbt und von starkem Glasglanz. Nach Herrn Prof. Groth's gütiger Mittheilung besitzen dieselben folgende krystallographische Eigenschaften:

Phtaleïn des Phenols.

Fig. 1.

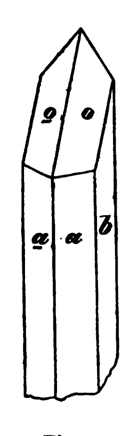
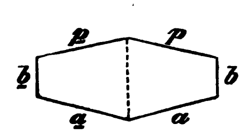


Fig. 2.



Kleine bräunlichgelbe spiefsige, anscheinend monokline Krystalle, Combinationen eines sehr stumpfwinkeligen Prismas a $\underline{a}$ mit der Symmetrieebene b $\underline{b}$ und einer sehr spitzen Hemipyramide o $\underline{o}$. Durch die optischen Eigenschaften erweisen sie sich als *triklinisch* und zwar als Zwillinge nach der Fläche b. Fig. 1 stellt die Ansicht, Fig. 2 den horizontalen Querschnitt dar, in welchem die Zwillingsgrenze durch die punktirte Linie angedeutet ist. Winkel nach Messungen von Herrn Lehmann:

$a : \underline{a} = 142°36'$

$a : b = \underline{a} : \underline{b} = 108\ 59$

$p : \underline{p} = 145\ 38$

$p : b = \underline{p} : \underline{b} = 106\ 34$

$o : \underline{o} = 141\ 43$

$o : a = \underline{o} : \underline{a} = 149\ 31$

Spaltbarkeit nach a deutlich, nach b undeutlich.

Digitized by Google

Das Phtaleïn ist in heifsem Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus nach dem Erkalten nach einiger Zeit in Krystallkrusten. Auf Zusatz von Wasser wird die alkoholische Lösung milchig und scheidet beim Erwärmen sofort, in der Kälte erst bei eintägigem Stehen die Substanz in Form eines farblosen krystallinischen Pulvers ab, welches eben so aussieht, wie das durch eine Säure aus der alkalischen Lösung gefällte Product. Gegen Holzgeist und Eisessig verhält sich das Phtaleïn ähnlich, nur krystallisirt es daraus leichter in kleinen glänzenden, zu Krusten vereinigten Krystallen. Aether löst das amorphe Phtaleïn leicht, das krystallisirte schwer. In Wasser ist das Phtaleïn beim Erhitzen ein wenig löslich, beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit schwach milchig und setzt nach einiger Zeit Krystalle ab. In frisch gefälltem amorphen Zustande schmilzt das Phtaleïn unter Wasser bei 100° C. zu einer harzähnlichen Masse zusammen, das krystallinische dagegen schmilzt unter diesen Umständen nicht. Für sich erhitzt schmilzt die Substanz bei 250 bis 253° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei 217 bis 210° zu einer firnifsartigen, von Sprüngen durchsetzten glasigen Masse erstarrt. Beim stärkeren Erhitzen zersetzt sich die Substanz unter Bräunung und es entwickeln sich Dämpfe, welche nach Phenol riechen und zum Husten reizen.

Aus heifsem Holzgeist umkrystallisirt und bei 110° C. getrocknet gab die Substanz bei der Analyse folgende Zahlen :

0,1955 g gaben 0,5388 CO_2 und 0,0785 H_2O.

Die Formel $C_{20}H_{14}O_4$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	75,47	75,16
H	4,40	4,46.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte leicht mit gelbrother Farbe, Wasser fällt es daraus unverändert in Harztropfen, die bald darauf krystallinisch werden.

Digitized by Google

Erwärmt man die Schwefelsäurelösung auf 100°, so entsteht ohne Farbenveränderung eine Sulfosäure, welche durch Wasser nicht mehr gefällt wird; beim stärkeren Erhitzen entfärbt sich die Flüssigkeit und wird endlich, wenn die Temperatur etwa auf 200° gestiegen ist, durch Bildung von Oxyanthrachinon dunkelgelbroth. Salpetersäure liefert bei mäfsiger Einwirkung Nitroproducte, bei stärkerer tritt Zersetzung ein unter Bildung von Nitrophenolen.

Ein Dinitroproduct zu erhalten war unmöglich, da selbst bei der gelindesten Einwirkung und bei der niedrigsten Temperatur höher nitrirte Producte entstehen.

Salze des Phenolphtaleïns.

Das Phenolphtaleïn ist eine sehr schwache Säure und giebt nicht gut charakterisirte Salze.

Die ätzenden und kohlensauren Alkalien lösen das Phenolphtaleïn mit Leichtigkeit. Die Lösung ist in concentrirtem Zustande in dicken Schichten roth, in dünnen violett durchsichtig; sehr stark verdünnt zeigt sie einen dunklen Absorptionsstreifen im Grün an der Grenze des Gelb. Ueberschufs an Kali- oder Natronlauge entfärbt die Lösung beim Stehen, indem das Roth durch Violett hindurchgeht; Zusatz von Säuren oder Erwärmen stellt die Farbe wieder her. Wahrscheinlich beruht diese Erscheinung auf einer Wasseraddition unter Bildung einer Dioxytriphenylcarbinolcarbonsäure.

Von starken Säuren wird die alkalische Lösung sofort unter vollständiger Entfärbung zersetzt, weshalb man das Phtaleïn als Indicator beim Titriren benutzen kann. Leitet man Kohlensäure in eine mit Phtaleïn gesättigte alkalische Lösung, so färbt sich die Flüssigkeit erst weinroth und setzt einen röthlichen Niederschlag ab, der schliefslich unter Entfärbung der Flüssigkeit farblos wird. Durch Alkohol werden die alkalischen Lösungen nicht gefällt. Ammoniak löst das

Digitized by Google

Phtaleïn mit derselben Farbe wie Kali- oder Natronlauge, beim Kochen entweicht es vollständig, indem unter Verschwinden der violetten Farbe sich krystallinisches Phtaleïn abscheidet. Wegen dieser geringen Verwandtschaft zum Ammoniak wird das Phtaleïn auch durch Salmiak im freien Zustande aus der alkalischen Flüssigkeit gefällt. Kalk- und Barytwasser lösen das Phtaleïn ebenfalls mit violetter Farbe. Die Verbindungen des Phtaleïns mit den anderen Metallen sind ebenfalls aufserordentlich locker. So fällen Alaun und Kupfersalze unveränderte Substanz aus der alkalischen Lösung und Bleiacetat giebt damit einen röthlichen Niederschlag, der schon durch Behandlung mit Aether entfärbt und zersetzt wird. Am Beständigsten ist das Silbersalz, welches durch Silbernitrat als violetter amorpher Niederschlag gefällt wird, der beim Erhitzen unter beginnender Zersetzung krystallinisch wird.

Die Formel des Phenolphtaleïns :

$$C\begin{cases} -C_6H_4(OH) \\ -C_6H_4(OH) \\ -C_6H_4CO \\ -O \end{cases}\! \quad \rangle$$

enthält zwei Hydroxyle in derselben Stellung wie im Phenol, das Phtaleïn mufs daher mit Essigsäureanhydrid einen Diacetyläther und mit Fünffach-Chlorphosphor ein Dichlorid geben.

2) *Diacetyl-Phenolphtaleïn.*

Zur Darstellung der Acetylverbindung wurde das Phtaleïn mit 5 Th. Essigsäureanhydrid 18 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt und das erhaltene Product nach dem Verjagen des Essigsäureanhydrids durch Abdampfen mit Alkohol aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Bei 110° C. getrocknet gab die Substanz folgende Zahlen :

I. 0,265 g gaben 0,692 CO_2 und 0,1055 H_2O.

II. 0,203 g „ 0,582 „ „ 0,080 „

Die Formel $C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$ =

Digitized by Google

$$\text{verlangt}: \quad C\begin{cases}-C_6H_4O \cdot C_2H_3O \\ -C_6H_4O \cdot C_2H_3O \\ -C_6H_4 \cdot CO \\ -O \end{cases}$$

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	71,64	71,21	71,47
H	4,48	4,48	4,38.

Die Anwendung einer so hohen Temperatur zur Darstellung der Substanz ist übrigens wahrscheinlich nicht nöthig, da bei den Derivaten des Phtaleïns das Kochen mit Essigsäureanhydrid zur vollständigen Acetylirung ausreicht. Die Substanz schmilzt bei 143° C., krystallisirt am leichtesten aus Holzgeist in tafelförmigen Combinationen der Basis mit einer tetragonalen Pyramide. Die Krystalle sind von Herrn Bodewig ausführlich untersucht und als circularpolarisirend erkannt worden. Die Substanz wird durch Lösen in Schwefelsäure sogleich gespalten, indem Wasser aus der Lösung Phenolphtaleïn fällt; kochendes Kali zersetzt sie allmälig.

3) *Methyläther des Phenolphtaleïns.*

Ein Theil Phtaleïn, 1/2 Theil Kali, 3 Theile Jodmethyl mit Alkohol zwei Tage auf 100° erhitzt liefert einen krystallisirenden Methyläther, der nicht näher untersucht wurde.

4) *Das Chlorid des Phenolphtaleïns ein Dichlordiphenylphtalid.*

Zur Darstellung dieses Körpers werden 10 g Phtaleïn und 18 g Phosphorpentachlorid in einem Kölbchen innig gemischt und im Oelbade auf 120 bis 125° erwärmt. Nach eingetretener Reaction nimmt man das Kölbchen aus dem Bade heraus, um eine zu starke Temperaturerhöhung zu vermeiden und erhitzt nach Beendigung derselben etwa noch 2 Stunden auf 120 bis 125° C., bis keine Salzsäureentwickelung mehr stattfindet. Die Masse

Digitized by Google

wird darauf mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction gewaschen, dann mit verdünnter Natronlauge ausgekocht und nach nochmaligem Auswaschen getrocknet und aus Aether umkrystallisirt. Zur vollständigen Reinigung wurde die Substanz noch einmal aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt, woraus sie sich beim Erkalten in prachtvoll seideglänzenden Blättchen abscheidet. Die Substanz gab folgende Zahlen :

I. 0,2166 g aus Eisessig umkrystallisirt und bei 120° getrocknet gaben 0,5847 CO_2 und 0,060 H_2O.

II. 0,1895 g aus Alkohol umkrystallisirt und bei 100° C. getrocknet gaben 0,4677 CO_2 und 0,0558 H_2O.

Die Formel $C_{20}H_{12}O_4Cl_2$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	67,6	67,35	67,7
H	3,38	3,08	3,27.

Der Körper schmilzt bei 155 bis 156°, sublimirt unverändert und ist überhaupt sehr beständig. Rauchende Salpetersäure greift denselben nicht an. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn ohne Veränderung auf, beim Kochen damit entsteht ein Körper, der sich wie ein gechlortes Anthrachinon verhält und beim Schmelzen mit Kali Alizarin liefert.

Das Chlorid des Phenolphtaleïns ist seiner Entstehung nach folgendermafsen zusammengesetzt :

$$C\begin{cases}-C_6H_4Cl\\-C_6H_4Cl\\-C_6H_4CO\\-O\end{cases}\rangle ,$$

es ist also ein zweifach gechlortes Diphenylphtalid.

5) *Dichlortriphenylcarbinolcarbonsäure.*

Das zweifach gechlorte Diphenylphtalid verhält sich gegen Alkalien wie das Diphenylphtalid selbst. Wässeriges Kali ist ohne Einwirkung darauf, beim Schmelzen mit Kali entstehen

Digitized by Google

unter vollständigem Zerfall. Benzoësäure und Phenol. Löst man die Substanz dagegen in überschüssigem alkoholischen Kali und kocht dann unter Wasserzusatz den Alkohol weg, so bleibt die Flüssigkeit klar und enthält eine Säure, die nichts anderes als Dichlortriphenylcarbinolcarbonsäure sein kann. Säuren und Chlorammonium fällen daraus nicht die Carbonsäure, sondern das zweifach gechlorte Diphenylphtalid, indem hier ebenso wie beim Diphenylphtalid spontan Wasser zwischen der Carboxylgruppe und dem Carbinolhydroxyl abgespalten wird.

6) *Sulfosäure des Phenolphtaleïns.*

Phtaleïn löst sich mit schön gelbrother Farbe ohne Veränderung in concentrirter Schwefelsäure; beim Erhitzen der Lösung im Wasserbade, bis dieselbe auf Zusatz von Wasser nicht mehr getrübt wird, entsteht die Sulfosäure. Nach Entfernen der Schwefelsäure durch Baryt wird die Säure als nicht krystallisirender Syrup erhalten, welcher mit Alkalien dieselben Farbenerscheinungen giebt, wie das Phtaleïn. Die Salze scheinen nicht zu krystallisiren.

Beim stärkeren Erhitzen der Lösung des Phtaleïns in concentrirter Schwefelsäure geht die gelbrothe Farbe in schmutziggelb über, indem das Phtaleïn in Phtalsäureanhydrid und Phenolsulfosäure gespalten wird; gegen 200° vereinigen sich diese von neuem zu Oxy- und Erythrooxyanthrachinon.

7) *Tetrabromphenolphtaleïn.*

Das Phtaleïn wird sowohl in trockenem Zustande als auch in Lösung von Brom mit grofser Leichtigkeit in ein Substitutionsproduct übergeführt und giebt dabei ähnlich wie das Fluoresceïn mit Vorliebe eine Tetrabromverbindung. Zur Darstellung derselben kann man das Phtaleïn trocken mit einem Ueberschufs von Brom zusammenreiben und nach Beendigung

Digitized by Google

der Reaction das gebildete Product von Brom durch Verdunsten und Behandeln mit schwefliger Säure befreien. Da diese Methode mit einem grofsen Verlust an Brom verbunden ist und dabei aufserdem ein Theil des Phtaleïns unter Bildung von Tribromphenol zersetzt wird, so ist es zweckmäfsiger, folgendermafsen zu verfahren: Man mischt 10 Theile Brom mit 10 Theilen Eisessig und trägt diese Flüssigkeit langsam in eine siedende Lösung von 5 Theilen Phtaleïn in 20 Th. Alkohol ein. Beim Erkalten krystallisiren circa 7,5 Th. reines Tetrabromphtaleïnphenol aus, der in der Mutterlauge gelöst bleibende geringe Theil kann durch Abdampfen gewonnen werden. In Alkohol und Eisessig ist der Körper sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in farblosen kurzen Nadeln. In Alkalien löst sich der Körper mit violetter Farbe und wird durch Säuren in farblosen amorphen Flocken gefällt. Aether nimmt die Substanz in diesem Zustande leicht auf, aus der Lösung krystallisirt der Körper in farblosen, gut ausgebildeten dicken Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 220 bis 230°, ist aber nicht genau zu bestimmen, da die Substanz sich bei dieser Temperatur unter Bräunung zersetzt. Die bei 120° ohne Gewichtsverlust getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1953 g gaben 0,2730 CO_2 und 0,0290 H_2O.

0,2731 g gaben 0,1866 Br.

Die Formel $C_{20}H_{10}Br_4O_4$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	37,85	38,12
H	1,57	1,65
Br	50,47	50,02.

Das Tetrabromphenolphtaleïn verhält sich gegen Basen wie eine etwas stärkere Säure als das ungebromte Phtaleïn. Das Verhalten gegen Alkalien ist besonders bemerkenswerth. In nicht überschüssiger Natron- oder Kalilauge löst es sich mit einer violetten Farbe, welche blauer ist, als die der Phtaleïn-

Digitized by Google

lösung. Auf Zusatz von überschüssigem Alkali entfärbt sich die Lösung sofort, sehr viel schneller und entschiedener als dieses bei dem Phtaleïn der Fall ist. Kohlensaures Natron löst es mit derselben blauvioletten Farbe, ein Ueberschufs des Lösungsmittels bewirkt keine Entfärbung. Das Absorptionsspectrum der violetten alkalischen Lösung gleicht dem des Phtaleïns. Ammoniak löst die Substanz ebenfalls mit violetter Farbe, aber nur wenn es überschüssig angewendet wird. Salmiak scheidet z. B. aus der kein freies Aetzkali oder Aetznatron enthaltenden alkalischen Lösung unverbundene Substanz aus. Baryt- und Kalkwasser lösen den Körper mit blauvioletter Farbe. Eine alkalische Lösung, durch Eintragen von überschüssiger Substanz in Kali oder Natron bereitet, zeigt gegen Metallsalze folgendes Verhalten : Alaun giebt damit einen weifsen Niederschlag von unverbundener Substanz, kenntlich an der Löslichkeit in Aether; Kupfersulfat einen hellbraunen Niederschlag, der durch Ueberschufs des Fällungsmittels weifs wird durch Freiwerden der Substanz; Kupferacetat verhält sich ebenso. Bleiacetat fällt eine weifse Bleiverbindung, Silbernitrat ein blau-violettes Silbersalz.

In kalter concentrirter Schwefelsäure ist der Körper unverändert mit hellrother Farbe schwer löslich, bei gelindem Erwärmen reichlich. Wasser fällt ihn daraus in Form eines weifsen amorphen Niederschlags. Oxydationsmittel, wie rauchende Salpetersäure oder Chromsäure, färben die Schwefelsäurelösung unter Bildung eines weiter unten beschriebenen chinonartigen Körpers intensiv violett. Beim starken Erhitzen der Schwefelsäurelösung bildet sich Dibromoxyanthrachinon. Salpetrige Säure in die alkoholische Lösung eingeleitet liefert ein in gelben Nadeln krystallisirendes Product, welches 28,6 pC. Brom und 8 pC. Stickstoff enthält. Eine Formel konnte nicht ausgerechnet werden, indessen ist ein Theil des Broms durch die Nitrogruppe ersetzt. Ein Chlorid des Tetrabromphenolphtaleïns

Digitized by Google

durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid zu erhalten war nicht möglich; es bildeten sich stets schmierige Phosphorsäureverbindungen. Andererseits gelang es auch nicht, das Chlorid durch Bromirung des Phtaleïnphenolchlorids zu erhalten; auch hier entstanden schmierige Producte.

8) *Diacetyltetrabromphenolphtaleïn.*

Durch einstündiges Kochen des Tetrabromphtaleïns mit Essigsäureanhydrid wird das Diacetylderivat erhalten, welches sich aus der heifsen alkoholischen Lösung in kugeligen Krystallaggregaten abscheidet. Die Substanz schmilzt bei 134° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1718 g gaben 0,2519 CO_2 und 0,033 H_2O.

Die Formel $C_{24}H_{14}Br_4O_6$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	40,11	40,00
H	1,91	2,03.

Der Körper destillirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt und zerfällt beim Kochen mit Kali in die Generatoren, verhält sich gegen concentrirte Schwefelsäure wie die nicht acetylirte Substanz und ist in Alkohol und Eisessig etwas leichter löslich als diese.

9) *Das Phtalin des Phenols eine Dioxytriphenylmethancarbonsäure.*

Kocht man Phtaleïn mit Zinkstaub und Natronlauge, so entfärbt sich die violette Lösung sehr schnell, wenn die Lauge hinreichend concentrirt ist. Nach halbstündigem Kochen wird die Masse mit Wasser verdünnt und sofort ohne Filtration in überschüssige verdünnte Salzsäure gegossen. Die so erhaltene bläuliche Flüssigkeit wird so lange gelinde erwärmt, bis das anfangs flockig ausgeschiedene Phtalin krystallinisch geworden ist, dann mit Wasser ausgewaschen und noch feucht mit heifsem

Digitized by Google

Alkohol erschöpft. Zu der abfiltrirten alkoholischen Lösung wird Wasser bis zur bleibenden Trübung hinzugefügt. Die Flüssigkeit erfüllt sich darauf nach kurzer Zeit mit weifsen, aus kleinen concentrisch gruppirten Nadeln bestehenden Krystallen von Phtalin. In heifsem Wasser ist das Phtalin etwas leichter löslich als das Phtaleïn und scheidet sich daraus beim schnellen Erkalten in amorphen Häutchen, beim langsamen in sehr kleinen büschelförmig vereinigten Nadeln aus, welche bei 225° schmelzen.

Phtalin, welches durch sechsstündiges Kochen mit Natronlauge und Zinkstaub erhalten und bei 110 bis 120° getrocknet war, gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,2115 g gaben 0,5808 CO_2 und 0,0988 H_2O.

Die Formel $C_{20}H_{16}O_4 = C\begin{cases}-C_6H_4 . OH \\ -C_6H_4 . OH \\ -C_6H_4 . CO_2H \\ -H\end{cases}$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	75,00	74,89
H	5,00	5,15.

Hervorzuheben ist, dafs das Phtaleïn des Phenols auch bei so langem Kochen nicht mehr als zwei Wasserstoffatome fixirt, während das Phtaleïn der Pyrogallussäure leicht weiter reducirt wird.

Selbst beim Erhitzen mit Natronlauge und Zinkstaub auf 150° blieb es unverändert und ebenso beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung und beim Kochen mit Jodwasserstoff und weifsem Phosphor. Beim stärkeren Erhitzen mit Jodwasserstoff wird es verharzt; Natriumamalgam in alkalischer Lösung greift es auch bei langem Stehen nicht an, verwandelt es dagegen in saurer Lösung in das Phtalol des Phenols.

Das Phtalin entsteht aus dem Phtaleïn genau ebenso wie die Triphenylmethancarbonsäure aus dem Diphenylphtalid und

Digitized by Google

ist daher eine Dioxytriphenylmethancarbonsäure. Es ist deshalb auch nicht auffallend, dafs das Phtalin eine starke Säure ist und z. B. kohlensauren Kalk und kohlensauren Baryt beim Erwärmen mit Wasser mit Leichtigkeit löst.

Das Phtalin löst sich in Alkalien farblos; die Lösung wird an der Luft langsam, durch rothes Blutlaugensalz oder Permanganat sofort unter Rückbildung von Phtaleïn roth gefärbt. Barytwasser löst das Phtalin farblos, beim Erhitzen trübt sich die Flüssigkeit. Die wässerige Lösung giebt mit Bleiessig einen farblosen flockigen Niederschlag; die ammoniakalische Lösung giebt nach Verjagen des überschüssigen Ammoniaks mit Kupfervitriol einen hellblauen, mit Silbernitrat einen weifsen flockigen Niederschlag, der in überschüssigem Ammoniak löslich ist. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Wasser färbt sich die Flüssigkeit roth, indem neben metallischem Silber Phtaleïn gebildet wird. Eisenchlorid mit Phtalin gekocht giebt gelbe Flocken, welche die Reactionen des Phtaleïns zeigen, auch Chromsäure verhält sich ähnlich. Das Phtalin kann in den geringsten Mengen durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure erkannt werden. Es löst sich darin zu einer röthlichgelben Flüssigkeit auf, aus welcher durch Wasser grün-gelbe Flocken von Phtalidin gefällt werden. Bringt man zu der Schwefelsäurelösung ein Körnchen Braunstein, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün. Auf Zusatz von Wasser und Ausschütteln mit Aether erhält man Phtalideïn, welches in den minimalsten Mengen durch das Absorptionsspectrum seiner intensiv violett gefärbten Lösung in Schwefelsäure erkannt werden kann. Es sind diese Reactionen durchaus übereinstimmend mit dem Verhalten der Triphenylmethancarbonsäure.

Das Phtalin enthält noch zwei Phenolhydroxyle und liefert daher auch einen Diacetyläther.

Digitized by Google

10) *Diacetylphenolphtalin.*

Obgleich man wegen des Vorhandenseins von drei Hydroxylgruppen im Phtalin die Bildung einer Triacetylverbindung erwarten sollte, so gelang es doch nur, selbst bei sechsstündigem Erhitzen auf 170 bis 175°, zwei Acetylgruppen einzuführen. Das Diacetylphtalin krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, schmilzt bei 146° C. und gab folgende Zahlen :

0,1514 g gaben 0,3989 CO_2 und 0,071 H_2O.

Die Formel $C_{24}H_{20}O_6$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	71,2	70,94
H	4,9	5,15.

Der Körper sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, wird beim Kochen mit Kali zersetzt und verhält sich gegen concentrirte Schwefelsäure wie Phtalin. In Eisessig ist derselbe leicht löslich, in Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht.

11) *Das Chlorid des Phenolphtalins eine Dichlortriphenylmethancarbonsäure.*

Die Phenolhydroxyle des Phtalins lassen sich ebensowenig wie bei der Muttersubstanz der Triphenylmethancarbonsäure direct vermittelst des Fünffach-Chlorphosphors durch Chlor ersetzen, weil in beiden Fällen eine Condensation eintritt. Dagegen läfst sich das Chlorid des Phtaleïns, d. h. das zweifach gechlorte Diphenylphtalid entweder durch Jodwasserstoff oder durch Natronlauge und Zinkstaub leicht in das Chlorid des Phtalins, d. h. in die gechlorte Triphenylmethancarbonsäure umwandeln.

Nach der ersteren Methode wurde das Chlorid des Phtaleïns mit 15 Theilen Jodwasserstoff vom Siedepunkt 127° 6 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Das Product war zum Theil in verdünnter Natronlauge löslich. Die Lösung wurde durch Essig-

Digitized by Google

säure gefällt, der flockige Niederschlag in Holzgeist gelöst, nach dem Behandeln mit Thierkohle durch Wasser wieder gefällt und aus Eisessig umkrystallisirt. Die so erhaltenen beinahe mefsbaren farblosen Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 195°.

Viel leichter läfst sich die Dichlortriphenylmethancarbonsäure nach demselben Verfahren darstellen, welche zur Ueberführung des Diphenylphtalids in Triphenylmethancarbonsäure gedient hat. Das Phtaleïnchlorid wird zunächst in der im Abschnitt 5 dieses Kapitels beschriebenen Weise durch Behandeln mit alkoholischer Natronlauge in eine alkalische Lösung der Dichlortriphenylcarbinolcarbonsäure verwandelt und diese durch Zinkstaub reducirt. Zur Darstellung verfährt man folgendermafsen : Phenolphtaleïnchlorid wird in einer reichlichen Menge Alkohol gelöst, die Flüssigkeit mit alkoholischer Natronlauge versetzt und mit Wasser bis zur eintretenden Trübung verdünnt. Nach Zusatz von Zinkstaub wird nun die ganze Masse so lange gekocht bis der Alkohol entfernt ist, darauf filtrirt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert. Es scheiden sich hierbei weifse voluminöse Flocken ab, die zur Reinigung in heifsem Alkohol gelöst und mit Wasser ausgespritzt wurden. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle ab, die die Form von farrnkrautähnlich verzweigten Nädelchen zeigten und den Schmelzpunkt 205 bis 206° besafsen, der durch weiteres Umkrystallisiren nicht verändert wurde. Die Substanz erwies sich als identisch mit der vermittelst Jodwasserstoff dargestellten; der niedriger gefundene Schmelzpunkt der letzteren beruht jedenfalls auf einer geringen Verunreinigung.

Die Analyse der nach beiden Methoden dargestellten Substanz gab folgende Zahlen :

I. 0,1155 g der mit HJ dargestellten Substanz gaben 0,2842 CO_2 und 0,0428 H_2O.

Digitized by Google

II. 0,0986 g der mit Zinkstaub dargestellten Substanz gaben 0,243 CO_2 und 0,037 H_2O.

0,2515 g derselben Substanz mit Kalk geglüht und mit Silberlösung nach Volhard titrirt verbrauchten 13,8 ccm einer $^1/_{10}$ Normalsilberlösung.

Die Formel $C_{20}H_{14}O_2Cl_2 = C\begin{matrix}-C_6H_4Cl \\ -C_6H_4Cl \\ -C_6H_4CO_2H \\ -H\end{matrix}$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	67,22	67,09	67,22
H	3,92	4,11	4,16
Cl	19,88	20,09	19,47.

Die Säure löst sich mit gröfster Leichtigkeit in Alkohol, Aether, Aceton; aus absolutem Alkohol krystallisirt sie in sechsseitigen Täfelchen; verdünnte kohlensaure und Aetzalkalien lösen sie leicht, in concentrirtem Zustande lösen letztere Reagentien sie erst und scheiden alsbald das entsprechende, in Alkalien schwer lösliche Alkalisalz ab. Kleine Quantitäten lassen sich unzersetzt destilliren. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie bei mäfsigem Erwärmen mit gelber Farbe auf, die sich rasch verändert : sie spielt durch Grün in Blau über und wird zum Schlusse violett, welch letztere Erscheinung sofort eintritt, wenn man zur gelben schwefelsauren Lösung einen Krystall von Kaliumdichromat setzt und mäfsig erwärmt. Es beruht diefs auf der Bildung von Dichlorphenyloxanthranol.

12) *Tetrabromphenolphtalin.*

Zur Darstellung dieser Substanz kann man zwei verschiedene Wege einschlagen, indem man entweder das Tetrabromphtaleïn reducirt oder das Phtalin bromirt. Die Reduction des gebromten Phtaleïns durch Erwärmen mit Natronlauge und Zinkstaub geht sehr leicht von statten, liefert aber kein reines Product, weil bei der Reduction zu gleicher Zeit auch Brom

Digitized by Google

durch Wasserstoff ersetzt wird. Die Bromirung des Phtalins verläuft ebenso glatt und liefert ein reines Product, da das Brom die bei der Reduction des Phtaleïns hinzugetretenen Wasserstoffatome nicht angreift. Man verfährt am besten folgendermafsen : 5 Th. Phtalin werden in 50 Th. heifsem Eisessig gelöst und dazu ein Gemisch von 10 Th. Brom in 10 Th. Eisessig allmälig hinzugesetzt. Die noch heifse Lösung läfst man einige Minuten stehen und giefst sie dann in dünnen Schichten auf flache Schalen aus, welche einem lebhaften Luftzug ausgesetzt sind. Im Verlauf einer Stunde ist der Eisessig fast vollständig verdunstet, die Mutterlauge wird von den Krystallen abgesaugt und dieselben nach dem Ausbreiten über Papier bei 100° getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ.

Das Tetrabromphtalin, welches nach diesem Verfahren in derben Nadeln erhalten war, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Aceton, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Aether; in Benzol in der Wärme ziemlich, in der Kälte schwer löslich; in Chloroform sehr schwer löslich. In Kali ist die Substanz farblos löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich langsam mit rothgelber Farbe auf, welche allmälig unter Bildung von Tetrabromphtalidin in Grün übergeht.

Die mehrmals aus Benzol umkrystallisirte Substanz zeigte den Schmelzpunkt 205°; die Resultate der Analyse entsprechen der Formel $C_{20}H_{12}Br_4O_4 = C \begin{cases} -C_6H_2Br_2 . OH \\ -C_6H_2Br_2 . OH \\ -C_6H_4CO_2H \\ -H \end{cases}$

	Berechnet	Gefunden
C	37,73	37,95
H	1,88	2,04.

Die Substanz ist also eine Tetrabromdioxytriphenylmethancarbonsäure.

Digitized by Google

13) *Diacetyltetrabromphenolphtalin.*

1 g Tetrabromphtalin wurde mit 2 g Essigsäureanhydrid eine Stunde lang im Oelbade auf 140° offen erhitzt und die heifse Flüssigkeit mit Wasser versetzt, worauf sich die Substanz in Form von sternförmig gruppirten Spiefsen abschied. Der Körper, welcher bei 165 bis 166° schmilzt, gab bei der Analyse folgende Zahlen, welche mit der Formel :

$$C_{20}H_{12}Br_4O_4(C_2H_3O)_2$$

übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	40,00	39,89
H	2,22	2,49.

Bei der Analyse einer anderen nach derselben Methode dargestellten Menge wurde gefunden : C 40,1 ; H 2,4.

14) *Das Phtalol des Phenols.*

Zur Darstellung dieser Substanz wird eine Lösung von Phtalin in gewöhnlicher Essigsäure mehrere Stunden lang kochend mit Natriumamalgam behandelt, indem von Zeit zu Zeit so viel Essigsäure hinzugefügt wird, dafs die Reaction stets entschieden sauer bleibt. Wenn eine herausgenommene Probe mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und darauf mit Wasser verdünnt und mit Aether geschüttelt dem letzteren keine grüngelbe Fluorescenz mehr ertheilt, verdünnt man die Flüssigkeit heifs mit Wasser bis zur bleibenden milchigen Trübung. Nach dem Erkalten scheidet sich das Phtalol in farblosen Täfelchen aus, während das nicht reducirte Phtalin in Lösung bleibt. Aus verdünnter Essigsäure krystallisirt die Substanz in ziemlich grofsen prismatischen Krystallen, welche bei 190° schmelzen. Bei 120° getrocknet gab die so behandelte Substanz folgende Zahlen :

0,1549 g gaben 0,448 CO_2 und 0,0817 H_2O.

Die Formel $C_{20}H_{18}O_3$ verlangt :

Digitized by Google

	Berechnet	Gefunden
C	78,43	78,05
H	5,88	5,85.

Das Phtalol ist also durch Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen und Austritt von einem Wasser aus dem Phtalin entstanden. Ein durch Aufnahme von zwei Wasserstoff entstehendes, zwischen dem Phtalin und Phtalol liegendes Zwischenproduct konnte nicht beobachtet werden.

Das Phtalol ist in heifsem Wasser schwer löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in spiefsigen Krystallen aus; in Alkohol ist es leicht löslich und wird daraus durch Wasser in Oeltröpfchen gefällt, welche die Flüssigkeit milchig erscheinen lassen und sich nach einiger Zeit in tafelartige sägeförmig ausgeschnittene Krystalle verwandeln. Leicht löslich ist es ferner in Aether, Aceton, unlöslich in Chloroform und Benzol. Für sich erhitzt schmilzt es und destillirt in kleinen Mengen unzersetzt, das Destillat erstarrt glasartig und zeigt noch den Schmelzpunkt 190°. Von dem Phtalin läfst sich das Phtalol sofort durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure unterscheiden, indem es damit befeuchtet roth wird; mit Wasser zusammengebracht bleibt ein rothes Condensationsproduct zurück, welches sich in Aether zum gröfsten Theil zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst, die eine bläuliche Fluorescenz zeigt. Der rothe Körper löst sich mit derselben Farbe in Kalilauge und giebt beim Behandeln mit Zinkstaub eine farblose Lösung. Die gelbrothe Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure wird beim Erwärmen dunkelroth, dann braungrün und beim Kochen braunviolett; Wasser giebt damit eine braune Lösung, aus der Aether in geringer Menge eine farblose Substanz extrahirt, die beim Erhitzen theils verkohlt, theils sublimirt und in Kali mit rother Farbe löslich ist.

Digitized by Google

Eine weitere Reduction des Phtalols war nicht zu bewerkstelligen, da Natriumamalgam es nicht weiter verändert und Jodwasserstoff tiefer zersetzend eingreift. Mit Jodwasserstoffsäure 5 Stunden auf 160° erhitzt wurde neben einer harzigen Masse eine beträchtliche Menge von Phenol erhalten und ebenso beim Kochen der Substanz mit Jodwasserstoff und gelbem Phosphor. Das im letzteren Falle erhaltene Harz war phosphorsäurehaltig.

Mit Ferridcyankalium wird das Phtalol in alkalischer Lösung in das Phtaleïn übergeführt. Salzsäure verändert das Phtalol beim Kochen kaum, beim Erhitzen auf 250 bis 260° wird es davon in rothe Condensationsproducte übergeführt. Fünffach-Chlorphosphor giebt schmierige phosphorhaltige Verbindungen. Das Phtalol löst sich in Kali farblos auf und wird in dieser Lösung auch bei langem Stehen an der Luft nicht verändert. Auch gegen schmelzendes Kali ist es sehr beständig und wird erst bei hoher Temperatur angegriffen; die rothe Schmelze enthält neben Phenol nicht weiter untersuchte schmierige Producte.

Das Phtalol entsteht wie oben angegeben aus der Dioxytriphenylmethancarbonsäure (Phtalin) durch Aufnahme von 4 H und Austritt von einem Wasser nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Phtalin}}{C_{20}H_{16}O_4} + 4H = \underset{\text{Phtalol.}}{C_{20}H_{18}O_3} + H_2O$$

Dieser Vorgang beruht, wie aus dem Verhalten der Substanz hervorgeht, auf der Umwandlung der Carboxylgruppe in die Alkoholgruppe:

$$\underset{\text{Phtalin}}{C\begin{cases}-C_6H_4OH\\-C_6H_4OH\\-C_6H_4CO_2H\\-H\end{cases}} \qquad \underset{\text{Phtalol.}}{C\begin{cases}-C_6H_4OH\\-C_6H_4OH\\-C_6H_4\,.\,CH_2\,.\,OH\\-H\end{cases}}$$

Das Phtalol geht dieser Formel entsprechend durch Oxydation der Alkohol- zur Säuregruppe unter gleichzeitiger Oxy-

Digitized by Google

dation des Triphenylmethanwasserstoffs in das Phtaleïn über. Essigsäureanhydrid giebt damit, dem Vorhandensein von drei alkoholischen Hydroxylgruppen entsprechend, einen Triacetyläther. Concentrirte starke Säuren wirken condensirend, wie diefs bei den aromatischen Alkoholen der Fall zu sein pflegt.

15) *Triacetylphtalol.*

Das Phtalol giebt beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid schon nach halbstündigem Kochen eine Triacetylverbindung, welche nach dem Verjagen des Essigsäureanhydrids durch Erwärmen mit Alkohol als eine farblose dicke Flüssigkeit erhalten wurde, die zu einer glasigen bei 40° schmelzenden Masse erstarrt. Da die Substanz nicht krystallisirt erhalten werden konnte, wurde sie zur Analyse aus möglichst reinem Phtalol dargestellt und längere Zeit bei 40° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

0,2516 g gaben 0,6651 CO_2 und 0,1286 H_2O.

Die Formel $C_{20}H_{15}O_3(C_2H_3O)_3$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	72,22	72,09
H	5,55	5,67.

Für sich erhitzt destillirt der Körper unverändert, von Kali wird er beim Kochen zersetzt, gegen Schwefelsäure verhält er sich wie Phtalol. In Wasser ist er unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich.

Kapitel V. Die Abkömmlinge des Phenolphtaleïns, welche sich vom Phenylanthracen ableiten.

1) *Das Phtalidin des Phenols ein Dioxyphenylanthranol.*

Uebergiefst man Phtalin mit concentrirter Schwefelsäure, so löst es sich mit rothgelber Farbe auf, Wasser fällt daraus das Phtalidin als amorphen gelblichgrünen Niederschlag. Bei

Digitized by Google

der Darstellung in gröfseren Mengen ist zu beachten, dafs alles Phtalin wirklich in Lösung übergehen mufs, die Wirkung der Schwefelsäure aber nicht zu lange dauern darf, weil sonst durch die Bildung von Sulfosäuren Verluste herbeigeführt werden. Man verfährt daher am besten so, dafs man 1 Th. Phtalin mit dem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure in einer Reibschale verreibt bis alles Phtalin gelöst ist, und die Masse dann in Wasser giefst. Das Phtalidin wird nach dem Abfiltriren und Auswaschen als grüne zusammengeballte Masse erhalten, welche von der hartnäckig anhaftenden Schwefelsäure am besten durch Aufnehmen mit Aether befreit werden kann.

Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Phtalidin als schmierige Masse, welche sich in Schwefelsäure mit einer dunkleren Farbe als die frisch bereitete Substanz löst, da sich ein Theil an der Luft durch Oxydation in Phtalideïn verwandelt. Da der Körper aufserdem nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden konnte, war es nicht möglich die Zusammensetzung zu bestimmen, indessen kann man aus der Analyse des gut krystallisirenden, weiter unten beschriebenen Tetrabromsubstitutionsproducts den Schlufs ziehen, dafs ihm die Formel $C_{20}H_{14}O_8$ zukommt, d. h. dafs er durch Verlust von einem Molecul Wasser aus dem Phtalin entstanden ist. Die Reaction läfst sich übrigens auch umkehren, da Phtalidin bei 4 stündigem Erhitzen mit Wasser auf 170° C. wieder in Phtalin übergeht. In Alkalien löst sich das Phtalidin mit gelber Farbe und wird bei Abschlufs der Luft unverändert durch Säure wieder ausgefällt. Hat die Luft aber Zutritt, so oxydirt sich dabei ein Theil zu Phtalideïn. Aether löst das Phtalidin mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz ohne charakteristisches Absorptionsspectrum im durchfallenden Licht. Bei längerer Berührung mit der Luft entfärbt sich diese Lösung vollständig unter Bildung von Phtalideïn.

Digitized by Google

Concentrirte Schwefelsäure wandelt bei langer Berührung das Phtalidin, wie schon angegeben, in eine Sulfosäure um. So wurde z. B. aus einer Lösung von Phtalin in der zwanzigfachen Menge Schwefelsäure nach mehreren Tagen durch Wasser nichts mehr gefällt. Beim Erhitzen auf 120° C. färbt sich die Lösung dunkelgrün, beim Kochen roth.

Rauchende Schwefelsäure löst das Phtalin mit rother Farbe, welche nach kurzem Stehen in Blauviolett übergeht. Es scheint dieses auf dem Uebergange einer Phtalidinsulfosäure in Phtalideïnsulfosäure zu beruhen, da das Phtalideïn durch Erhitzen mit Schwefelsäure eine ähnlich gefärbte Lösung liefert. Andere wasserentziehende Mittel geben beim Erhitzen mit Phtalin grüne unbeständige Substanzen, z. B. Antimonchlorid, Oxalsäure. Mit Phenol zum Kochen erhitzt giebt das Phtalin eine Substanz, welche in ätherischer Lösung einen Absorptionsstreifen zeigt und blau fluorescirt.

Aus dem oben geschilderten Verhalten der Dioxytriphenylmethancarbonsäure (Phtalin) ergiebt sich, dafs dieselbe durch concentrirte Schwefelsäure genau eben so verändert wird wie die Triphenylmethancarbonsäure selbst. Die Bildung eines Dioxyphenylanthranols findet sogar noch leichter statt als die des Phenylanthranols, was übrigens nicht auffallen kann, da das Carboxyl bei der ersteren in einen Phenol-, bei dem letzteren dagegen in einen Benzolrest eingreifen mufs. Der leichteren Uebersicht halber sind die betreffenden Formeln hier zusammengestellt :

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} -\overset{C_6H_5\ \ H}{\overset{\diagdown\diagup}{C}}-C_6H_5 \\ -\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH \end{array}\right. - H_2O = C_6H_4\left\{\begin{array}{c} -\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{C}- \\ | \\ -\underset{\underset{OH}{|}}{C}- \end{array}\right\}C_6H_4$$

Triphenylmethancarbonsäure — Phenylanthranol;

Digitized by Google

$$C_6H_4\begin{cases}-\overset{C_6H_4OH\ \ H}{\overset{\diagdown\ \diagup}{C}}-C_6H_4OH\\ -\underset{\overset{\|}{O}}{C}-OH\end{cases} - H_2O = C_6H_4\begin{cases}-\overset{C_6H_4OH}{\overset{|}{C}}-\\ \quad\ \ |\quad C_6H_3OH\\ -\underset{\underset{OH}{|}}{C}-\end{cases}$$

Phtalin — Phtalidin.

In Bezug auf die Uebereinstimmung in der Constitution des Phenylanthranols und des Phtalidins kann nicht der geringste Zweifel herrschen, da die geringen Unterschiede in dem Verhalten derselben sich vollständig durch die Gegenwart zweier Phenolhydroxyle in dem letzteren erklären lassen.

2) *Tetrabromphenolphtalidin.*

Tetrabromphtalin wird mit 12 Th. concentrirter Schwefelsäure so lange verrieben, bis alles gelöst ist; die im ersten Momente gelbrothe, dann grün werdende Flüssigkeit läfst man nach halbstündiger Einwirkung in Wasser tropfen, worauf sich das Phtalidin in gelben Flocken abscheidet, welche nach dem Auswaschen und Trocknen in heifsem Alkohol gelöst werden. Beim Erkalten scheidet sich der Körper in gelben Nadeln aus; der gelöst bleibende Theil kann durch Eindampfen bis zum Beginn der Krystallbildung und Stehenlassen zum gröfsten Theil in derselben Form erhalten werden. Die Krystalle verlieren dem Lichte ausgesetzt sehr schnell ihr ursprüngliches Ansehen, indem sie sich grün färben. Im Vacuum bei Lichtabschlufs getrocknet gab die Substanz folgende Zahlen :

I. 0,156 g gaben 0,2222 CO_2 und 0,0265 H_2O.
II. 0,2111 g „ 0,3002 „ „ 0,0341 „

Die Formel $C_{20}H_{10}Br_4O_3$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	38,83	38,8	38,79
H	1,62	1,8	1,8.

Im krystallisirten Zustande ist der Körper schwer löslich in Alkohol, Holzgeist, Eisessig, Aether, Benzol und Chloro-

Digitized by Google

form, leichter löslich in Aceton. Aus der Lösung in letzterem fällt er auf Zusatz von Wasser in haarförmig verschlungenen Nadeln heraus. Im frisch gefällten Zustande wird er von Aether leicht mit bräunlichgelber Farbe aufgenommen, beim Verdünnen wird dieselbe gelb mit starker grüner Fluorescenz, welche der Lösung dieses Körpers in allen Lösungsmitteln eigenthümlich ist. In Kali ist die Substanz mit gelber Farbe löslich; beim Erwärmen einer concentrirten Lösung scheidet sich das Kalisalz in grünen Krystallen ab. Die grüne Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure geht bei 130 bis 140° in ein intensives Blau über; Wasser fällt einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gereinigt farbloses Tetabromphtalideïn liefert. Die Schwefelsäure hat hierbei also nur oxydirend gewirkt. Die Substanz scheint mit Schwefeldioxyd eine Verbindung einzugehen. Leitet man nämlich dasselbe in eine ätherische Lösung, so verschwindet die Fluorescenz sofort, die gelbe Farbe geht in roth über, wird sofort aber wieder gelb. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das Phtalidin in unverändertem Zustande zurück.

Das Tetrabromphtalidin geht durch Oxydationsmittel in das Phtalideïn über; Brom wirkt sowohl trocken als auch in Eisessig- und Benzollösung darauf ein, indem eine Bromverbindung entsteht, welche durch Wasser sofort in Tetrabromphtalideïn übergeführt wird, ähnlich wie das Chlorid des Triphenylmethans durch Feuchtigkeit in das Triphenylcarbinol übergeht.

In Bezug auf die Constitution des Tetrabromphtalidins ist bemerkenswerth, dafs bei der Bildung desselben die Carboxylgruppe beinahe eben so leicht in den zweifach-gebromten Phenolrest eingreift, wie in den ungebromten, eine Erscheinung, die übrigens auch bei ähnlichen Condensationen zu beobachten ist. Die Formel des Körpers ist :

Digitized by Google

$$\begin{array}{c} C_6H_2Br_2(OH) \\ | \\ -C- \\ C_6H_4 \;|\; C_6HBr_2OH. \\ -C- \\ | \\ OH \end{array}$$

3) *Diacetyltetrabromphtalidin.*

Das durch einstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltene Product wurde aus Eisessig umkrystallisirt, in dem es in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich ist. Es wird so in langen gelben haarförmig verschlungenen Nadeln erhalten, die bei 256° schmelzen. Bei 120° getrocknet gab die Substanz folgende Zahlen:

0,1583 g gaben 0,2371 CO_2 und 0,0336 H_2O.

Die Formel $C_{20}H_{12}Br_4O_3(C_2H_3O)_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	41,02	40,84
H	1,99	2,33.

Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt zersetzt sich die Substanz unter Entwickelung von Dämpfen von Bromphenol, während der gröfste Theil verkohlt; von Kali wird sie erst beim Schmelzen angegriffen und zeigt gegen concentrirte Schwefelsäure dasselbe Verhalten wie die Muttersubstanz. Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff mit grüner Fluorescenz; in Aether, Alkohol, Eisessig schwer löslich.

4) *Phenolphtalidinchlorid ein Dichlorphenylanthranol.*

Während es nicht möglich ist durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid aus dem Phtalidin das entsprechende Chlorid darzustellen, so gelingt es leicht, das Phtalideïnchlorid durch Reduction in den gewünschten Körper überzuführen. Zu dem Zwecke löst man Phtalideïnchlorid in kochendem Eisessig und fügt unter stetem Erwärmen so lange Zinkstaub hinzu, bis eine heraus-

Digitized by Google

genommene Probe die Phtalidinreaction nicht mehr zeigt. Die anfangs farblose Lösung wird bei dieser Behandlung grüngelb und fluorescirt stark. Abfiltrirt und mit Wasser versetzt liefert sie einen gelben Niederschlag, der wegen seiner leichten Oxydirbarkeit nach schnellem Auswaschen im Vacuum getrocknet werden mufste. So erhalten ist das Phtalidinchlorid ein gelbes äufserst elektrisches Pulver, welches bei 170° ungefähr schmilzt; eine genaue Bestimmung ist nicht möglich. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

0,13 g gaben 0,3364 CO_2 und 0,0461 H_2O.

Die Formel $C_{20}H_{12}Cl_2O = C_6H_4 \begin{matrix} C_6H_4Cl \\ | \\ -C- \\ | \\ -C- \\ | \\ OH \end{matrix} C_6H_3Cl$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	70,79	70,59
H	3,54	3,93.

Für sich erhitzt schmilzt der Körper, sublimirt und destillirt theilweise; das Destillat erstarrt zu kugeligen Krystallaggregaten. In concentrirter Schwefelsäure ist er schwer mit rothgelber Farbe löslich, Wasser fällt daraus gelbe Flocken.

In Alkohol ist das Chlorid sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in nadelförmigen Krystallen. Ebenso verhält es sich gegen Eisessig. In Aceton und Aether ist es ziemlich leicht löslich mit schön blaugrüner Fluorescenz, leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Durch Oxydationsmittel geht es in Phtalideïnchlorid über und ebenso durch Brom bei Gegenwart von Feuchtigkeit. Es beruht diese letztere Reaction auf der vorübergehenden Bildung eines Bromids, welches sich mit Wasser zersetzt. Man kann dieses Bromid übrigens darstellen, wenn man das Phtalidinchlorid Bromdämpfen aussetzt. Es bildet sich dabei eine Flüssigkeit, welche auch beim längeren Verweilen in einem mit Kalk und

Digitized by Google

Schwefelsäure beschickten Exsiccator nicht fest wird, mit feuchter Luft in Berührung gebracht aber nach kurzer Zeit in eine aus Phtalideïnchlorid bestehende Krystallmasse übergeht. Durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wird es in Hydrophtalidinchlorid verwandelt.

5) *Chlorid des Hydrophtalidins.*

Erwärmt man Phtalidinchlorid in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so wird die gelbe Flüssigkeit bald farblos, indem auch die Fluorescenz verschwindet. Nach dem Verjagen eines Theils des Alkohols erzeugt Wasser in der erkalteten Flüssigkeit einen farblosen flockigen Niederschlag, der beim Auswaschen mit kaltem Wasser krystallinisch wird. Zur Reinigung wurde das Product aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, welcher dasselbe beim Verdunsten in concentrisch vereinigten langen Nadeln zurückläfst. Da die Substanz ziemlich unbeständig ist und an der Luft sehr leicht in Phtalidinchlorid übergeht, so konnte sie nur im Vacuum getrocknet zur Analyse verwendet werden.

So erklärt sich wohl der Umstand, dafs 1 pC. Kohlenstoff zu wenig gefunden wurde, da auch das Phtalidin nach dem Trocknen im Vacuum nie übereinstimmende Zahlen gegeben hat.

0,2044 g gaben 0,5198 CO_2 und 0,0809 H_2O.

Die Formel $C_{20}H_{14}OCl_2$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	70,3	69,35
H	4,1	4,38.

Die Substanz ist in Aether, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht löslich; in Alkohol, Holzgeist und Eisessig in der Kälte schwer, beim Erwärmen leichter löslich. Für sich erhitzt fängt die Substanz bei 50° an zusammenzubacken und schmilzt bei 56°, bei vorsichtigem weiteren Erhitzen giebt sie ein gelbes Sublimat. Die Einwirkung der concentrirten

Digitized by Google

Schwefelsäure auf diesen Körper bietet in so fern ein Interesse dar, als man ihm die Formel:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}\overset{H\ \ OH}{\diagdown\diagup}\\ C\\ C\\ \diagup\diagdown\\ H\ \ C_6H_4Cl\end{array}\right\rangle C_6H_3Cl$$

beilegen und deshalb bei dieser Reaction eine weitere Condensation vermuthen kann. Die Menge des vorhandenen Materials war zu gering, um eine genaue Untersuchung anzustellen. In der Kälte ist der Körper in concentrirter Schwefelsäure sehr schwer löslich; beim Stehen färbt sich die Säure erst gelb, dann roth, während der ungelöst bleibende Theil sich roth färbt. Beim Erwärmen wird die Lösung blauviolett und nimmt auf Wasserzusatz eine rothe, blau fluorescirende Färbung an; Aether extrahirt daraus mit gelber Farbe einen Körper, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe mit einem Stich ins Blaue löst; das Absorptionsspectrum zeigt einen dicken Streifen an der Grenze von Roth und Grün, wodurch sich dieser Körper vom Phtalideïnchlorid wesentlich unterscheidet.

Beim weiteren Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird die Lösung schliefslich rothbraun, und Aether extrahirt einen Körper, welcher sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe löst. Beim einstündigen Kochen mit Jodwasserstoff und gelbem Phosphor bildet sich ein farbloses Harz.

6) *Das Hydrophtalidin des Phenols.*

Das Phtalidin wird durch Reductionsmittel eben so in eine farblose Verbindung übergeführt wie das Chlorid, jedoch konnte die entsprechende Substanz nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden und wurde deshalb nicht analysirt. Kocht man Phtalidin mit Natronlauge und Zinkstaub oder läfst

Digitized by Google

man es in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure in Berührung, so tritt allmälig Entfärbung ein und man erhält einen farblosen schmierigen Körper, der auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte, auch nicht durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid. Da die Möglichkeit vorlag, dafs die Unkrystallisirbarkeit der Substanz durch die Unreinheit des angewendeten Phtalidins, welches auch nicht zum Krystallisiren zu bringen ist, veranlafst wird, so wurde Phtalideïn derselben Behandlung unterworfen. Diese Substanz geht nämlich beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge in Phtalidin über, welches dann weiter reducirt wird, aber auch nur ein unkrystallisirbares Reductionsproduct liefert. Trotz dieser schlechten physikalischen Beschaffenheit ist das Hydrophtalidin aber chemisch gut charakterisirt; es wird durch concentrirte Schwefelsäure in ein rothes Condensationsproduct verwandelt, giebt mit alkalischer Permanganatlösung Phtalideïn und liefert in Alkohol gelöst mit Bromeisessiglösung versetzt Krystalle von Tetrabromphtalideïn. Hierdurch ist also der Beweis geliefert, dafs in der vorliegenden Substanz die Constitution des Phtalidins im Wesentlichen noch erhalten ist.

Treibt man indessen die Reduction durch Behandeln mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung weiter, so findet ein Uebergang in die Phtaleïngruppe statt, indem sich Phtalol bildet. Das endliche Reductionsproduct des Phtaleïns und Phtalideïns ist also identisch. Zur Darstellung des Phtalols aus Phtalideïn trägt man Natriumamalgam in die kochende essigsaure Lösung der letzteren Substanz ein. Bei dieser Behandlung wird die farblose Lösung erst gelbgrün und fluorescirt stark, um sich schliefslich wieder zu entfärben. Aus der nahezu neutralisirten Masse extrahirt Aether eine schmierige Substanz, aus der nach eintägigem Stehen Phtalol auskrystallisirt mit allen Eigenschaften des aus dem Phtaleïn dargestellten.

Digitized by Google

7) *Das Phtalideïn des Phenols ein Dioxyphenyloxanthranol.*

Phtalidin geht unter allen Umständen sowohl für sich allein als auch bei Gegenwart von Säuren und Alkalien durch Oxydation in Phtalideïn über. Am einfachsten läfst sich dieses im kleinen in der Weise zeigen, dafs man etwas Phtalin mit concentrirter Schwefelsäure übergiefst und irgend eine oxydirende Substanz, z. B. Braunstein, hinzufügt. Die hierdurch intensiv grün gewordene Flüssigkeit wird mit Wasser versetzt, mit Aether geschüttelt und der nach dem Verjagen des Aethers zurückbleibende Rückstand in concentrirter Schwefelsäure gelöst, wobei sofort die prachtvolle blauviolette Farbe der Schwefelsäurelösung des Phtalideïns auftritt. Läfst man frisch bereitetes Phtalidin an der Luft liegen, so beobachtet man nach ganz kurzer Zeit das Auftreten der violetten Farbe bei Zusatz von concentrirter Schwefelsäure. Die Umwandlung bleibt aber immer nur sehr unvollkommen. In alkalischer Lösung wird das Phtalidin mit Leichtigkeit durch übermangansaures Kali, mangansaures Kali und rothes Blutlaugensalz in Phtalideïn übergeführt. Bemerkenswerth ist die Oxydation des Phtalidins bei Gegenwart von Ammoniak. Uebergiefst man dasselbe im frisch gefällten Zustande mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Ammoniak, so färbt sich die Masse nach längerem Stehen an der Luft roth. Man findet darin neben Phtalideïn eine rothe Substanz, welche sich in Natronlauge mit derselben Farbe löst und Seide rosa färbt. Noch reichlicher scheint sich dieser Körper beim Erhitzen einer ammoniakalischen Lösung von Phtalidin mit essigsaurem Kupfer zu bilden. Ein Stickstoffderivat ist derselbe indessen aller Wahrscheinlichkeit nach nicht, da sich auch bei der Oxydation in Natronlauge ein rother Körper von denselben Eigenschaften, wenn auch in ganz geringen Mengen bildet.

Zur Darstellung des Phtalideïns eignet sich am besten die Oxydation mit mangansaurem Kali, welches dasselbe nicht wie

Digitized by Google

das übermangansaure Kali weiter zersetzt. Man löst das aus 20 Th. Phtalin frisch bereitete Phtalidin in verdünnter Natronlauge und setzt eine Lösung von mangansaurem Kali hinzu, welche durch Zusatz von einer hinreichenden Menge Alkohol zu einer alkalischen Lösung von 24 Th. übermangansaurem Kali zu bereiten ist. Nach ½ stündigem Stehen wird das überschüssige mangansaure Kali durch einige Tropfen Alkohol zerstört und die nun rothgelb gewordene Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirt. Aus dem Filtrate fällt verdünnte Schwefelsäure einen gelblichweifsen krystallinischen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen in Eisessig gelöst und nach Zusatz von Thierkohle eine halbe Stunde gekocht wird. Sollte der Niederschlag nicht ganz krystallinisch sein, so empfiehlt es sich, denselben noch einmal mit mangansaurem Kali zu behandeln.

Aus dem Filtrate krystallisirt das Phtalideïn in bräunlichen Krystallen, die Mutterlauge liefert nach dem Eindampfen ebenfalls eine beträchtliche Ausbeute. Zur vollständigen Reinigung löst man die Substanz in 5 Th. Alkohol, kocht einige Zeit mit Thierkohle und setzt dann zu dem heifsen Filtrat Wasser hinzu, bis das Phtalideïn sich in farblosen Blättchen auszuscheiden beginnt. 20 g Phtalin lieferten nach dieser Methode 8 g reines Phtalideïn.

Die bei 140° C. getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,270 g gaben 0,7458 CO_2 und 0,1096 H_2O.
II. 0,1915 g „ 0,5308 „ „ 0,0771 „

Die Formel $C_{20}H_{14}O_4$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	75,47	75,83	75,56
H	4,40	4,48	4,43.

Digitized by Google

Das Phtalideïn schmilzt bei 212° C., fällt bei Zusatz von Säuren zu der alkalischen Lösung in weifsen amorphen Flocken, welche beim Stehen krystallinisch werden. Aus Alkohol krystallisirt es in Blättchen, aus Eisessig in kleinen tafelförmigen Krystallen, welche Herr Professor Groth die Güte gehabt hat zu messen. Seine Mittheilung lautet :

Phtalideïn.

Krystallsystem *monosymmetrisch.*

a : b : c = 0,464 : 1 : 0,498, $\beta = 69\frac{1}{2}°$.

Dünne tafelförmige hellgelbe Kryställchen mit den Flächen

a = ∞P̄∞ = (100) vorherrschend

b = ∞P̸∞ = (010)

p = ∞P = (110)

q = P̸∞ = (011).

Nur angenäherte Messungen möglich;

(Normalenwinkel) a : q = $71\frac{1}{2}°$

a : p = $23\frac{1}{2}°$

b : q = 65°.

Spaltbar nach c = 0P = (001) deutlich.

Das Phtalideïn unterscheidet sich also wesentlich in der Krystallform vom Phtaleïn, welches triklinisch krystallisirt. Das Phtalideïn ist in Alkohol, Holzgeist, Aceton sehr leicht löslich, schwerer löslich in Eisessig und Aether, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sein Verhalten gegen Alkalien und Säuren ist in optischer Beziehung dem des Phtaleïns gerade entgegengesetzt, in derselben Weise wie diefs beim Rosanilin und der Rosolsäure der Fall ist. Das Phtaleïn löst sich in Alkalien violett, in concentrirter Schwefelsäure röthlichgelb, das Phtalideïn in Alkalien schwach gelblich, in concentrirter Schwefelsäure intensiv violett. Die violette Lösung des Phtalideïns in concentrirter Schwefelsäure zeigt durch den Spectralapparat betrachtet eins der schönsten Absorptionsspectren : drei scharf abgegrenzte breite, tief schwarze Streifen in gleicher Entfernung von einander in der

Digitized by Google

Mitte des Spectrums. Die geringsten Spuren der Substanz können auf diese Weise entdeckt werden auch bei Gegenwart von anderen Substanzen, welche die Farbe der Lösung in roth oder eine andere Nuance überführen. Das Spectrum der alkalischen Phtaleïnlösung ist bei weitem nicht so schön, indem es nur einen schwarzen, nicht scharf begrenzten Streifen zwischen Grün und Gelb zeigt. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt das Phtalideïn in der Kälte übrigens nicht, Wasser fällt aus der Lösung die Substanz unverändert; beim Erhitzen geht die Farbe in schmutzig violett unter Bildung von Sulfosäuren über, bei noch höherer Temperatur wird die Lösung schmutzig rothbraun unter Bildung von Oxyanthrachinon und Phtalsäure. Gegen Oxydationsmittel ist das Phtalideïn sehr beständig; durch Natronlauge und Zinkstaub wird es dagegen sehr leicht reducirt und in Phtalidin übergeführt. Gegen Basen verhält sich das Phtalideïn ähnlich wie das Phtalidin. Es löst sich in Alkalien, in Ammoniak, in Baryt und Kalkwasser. Das Natronsalz giebt mit salpetersaurem Silber einen amorphen hellgelben Niederschlag, der beim Kochen unter theilweiser Reduction des Silbers krystallinisch wird, Bleizucker einen weifsen, aus dem Bleisalz bestehenden Niederschlag; Kupfersulfat fällt einen weifsen Niederschlag, der aber nichts anderes als unverbundene Substanz ist, da er von Aether aufgenommen wird.

Beim Schmelzen mit Kali verhält das Phtalideïn sich ebenso wie das Phtaleïn, indem es Dioxybenzophenon liefert. Phtalideïn löst sich in einer Chlorkalklösung im ersten Augenblicke mit schön rother Farbe, die sofort in Gelb übergeht. Die Lösung der einzelnen Krystalle erfolgt langsam; durch Essigsäure wird ein gelber Niederschlag gefällt, der in Schwefelsäure sich mit einer eigenthümlich gelbrothen, in Alkalien mit gelber Farbe löst.

Digitized by Google

Die Entstehung und das äufserst charakteristische Verhalten des Phtalideïns gegen Schwefelsäure machen es unzweifelhaft, dafs dieser Körper dem Phenyloxanthranol entspricht und also ein Dioxyphenyloxanthranol ist :

$$\begin{array}{c} HO \quad C_6H_4OH \\ \diagdown \diagup \\ C_6H_4 \begin{matrix} -C- \\ -C- \end{matrix} C_6H_3OH \\ \| \\ O \end{array}$$

das heifst ein Oxyanthrachinon, in welchem die eine Affinität eines der beiden Brücken-C-Atome durch einen Phenolrest gesättigt wird, während die zweite mit einem Hydroxyl verbunden ist. Der sehr nahe liegende Gedanke, die Richtigkeit dieser Formel durch Wegoxydation dieses Phenolrestes und Ueberführung des Phtalideïns in Oxyanthrachinon zu beweisen, gelang leider nicht, da schwache Oxydationsmittel auf dasselbe gar nicht wirken, während es durch starke völlig zerstört wird. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird es zwar in Oxyanthrachinon übergeführt, indessen kann hieraus nichts gefolgert werden, da ja das Phtaleïn des Phenols ebenso wie ein Gemisch von Phenol und Phtalsäure sich in gleicher Weise verhalten.

Uebrigens ist ein solcher directer Beweis für die Richtigkeit der gegebenen Formel kaum nöthig, da jedenfalls das Phtalideïn dieselbe Constitution besitzt wie das Phenyloxanthranol, und dieses nach seiner Entstehung einerseits aus dem Phenylanthranol und andererseits aus dem Phenylanthracen wohl kaum in anderer Weise aufgefafst werden könnte.

Die Formel des Phtalideïns enthält drei Hydroxyle und man könnte demnach erwarten, dafs bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein dreifacher Aether entstände. Bedenkt man aber, dafs das dem Phenyloxanthranol eigenthümliche Hydroxyl nur sehr schwierig ätherificirt wird, so kann es nicht auffallen, dafs das Phtalideïn nur einen zweifachen Aether

Digitized by Google

giebt. Etwas ähnliches gilt von der Einwirkung des Chlorphosphors, bei welcher auch nur die Ersetzung der Phenolhydroxyle durch Chlor beobachtet wurde, während doch das Phenyloxanthranol selbst von diesem Reagens angegriffen wird. Bei dieser Gelegenheit mag darauf aufmerksam gemacht werden, dafs die Einführung von Chlor in diese Körpergruppe den Charakter der einzelnen Individuen vielmehr verändert als die von Hydroxyl und zwar im entgegengesetzten Sinne, indem die hydroxylhaltigen Derivate reactionsfähiger, die chlorhaltigen dagegen viel träger sind als die Muttersubstanzen.

8) *Diacetylphenolphtalideïn.*

Man erhält diese Verbindung durch einstündiges Kochen von Phtalideïn mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid. Die Substanz krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen, welche Herr Professor Groth die Güte gehabt hat zu messen.

Diacetylphenolphtalideïn.

Krystallsystem *monosymmetrisch.*

$a : b : c = 2,7852 : 1 : 1,4403, \beta = 77^0 2'$.

Kleine blafsgelblich gefärbte Prismen, gebildet von $a = \infty P \infty = (100)$ und $p = \infty P = (110)$; am Ende vorherrschend $c = 0P = (001)$, schmal und nur approximativ mefsbar $x = + P \infty = (\bar{1}01)$:

			beobachtet	berechnet
Normalenwinkel :	p : p	a. d. Seite :	*40°28′	—
	p : a		69 50	69°56′
	a : c		*77 2	—
	p : c		93 54	94 27
	c : x		*29 0	—

Spaltbar nach $\infty P \infty = (010)$ und $0P = (001)$ ziemlich deutlich. Optische Axenebene parallel der Symmetrieebene.

Diese Verbindung hat ebenfalls mit dem isomeren Acetylphtaleïn, welches in tetragonalen Pyramiden krystallisirt, keine Aehnlichkeit in krystallographischer Beziehung. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

Digitized by Google

I. 0,1531 g im Vacuum getrocknet gaben 0,400 CO_2 und 0,0641 H_2O.

II. 0,1792 g im Vacuum getrocknet gaben 0,4681 CO_2 und 0,0733 H_2O.

III. 0,1725 g bei 80° getrocknet gaben 0,4516 CO_2 und 0,0694 H_2O.

Die Formel $C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{HO} \quad C_6H_4OC_2H_3O \\ \diagdown \diagup \\ -C- \\ -C- \\ \| \\ O \end{matrix} C_6H_3OC_2H_3O$

verlangt :

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	71,64	71,25	71,28	71,39
H	4,48	4,65	4,54	4,46.

Das Diacetylphtalideïn schmilzt bei 109° C., ist in Aceton, Aether, Chloroform und Benzol sehr leicht, in Alkohol, Holzgeist, Eisessig und Schwefelkohlenstoff ziemlich löslich. Beim Kochen mit Kali giebt es wieder Phtalideïn und zeigt ebenso mit concentrirter Schwefelsäure die Phtalideïnreaction.

9) *Tetrabromphenolphtalideïn.*

Dieses Substitutionsproduct läfst sich sowohl durch directes Bromiren des Phtalideïns als auch durch Oxydation des Tetrabromphtalidins erhalten. Auf beiden Wegen erhält man denselben Körper. Zur Darstellung nach der ersteren Methode löst man ein Theil Phtalideïn in der fünffachen Menge Alkohol, erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden und trägt langsam zwei Theile Brom ein. Die Substanz scheidet sich sofort in kleinen undurchsichtigen Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren aus verdünnter alkoholischer Lösung etwas gröfser erhalten werden können. Die Ausbeute ist bei weiterer Verarbeitung der Mutterlauge quantitativ. Die Oxydation des gebromten Phtalidins kann genau in derselben Weise ausgeführt werden, wie die des ungebromten, und es eignet sich diese Methode am besten zur Darstellung des Körpers. Zwei Theile Tetra-

Digitized by Google

bromphtalidin werden in verdünnter Natronlauge gelöst und mit einer aus 3,5 g Permanganat dargestellten Lösung von mangansaurem Kali versetzt. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen wird das überschüssige mangansaure Kali durch Alkohol zerstört und das gelbe Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Durch Umkrystallisiren des Niederschlages aus Alkohol erhält man die Substanz rein, und zwar ist die Ausbeute nahezu quantitativ, wenn man krystallisirtes Tetrabromphtalidin genommen hat. Für gewöhnlich ist dieses nicht nöthig; man braucht nur das gebromte Phtalin in concentrirter Schwefelsäure zu lösen, die Lösung mit Wasser zu fällen und den Niederschlag in der beschriebenen Weise zu oxydiren, um sehr gute Resultate zu erhalten, da das gebromte Phtalideïn sich viel leichter darstellen läfst als das ungebromte.

Die Zusammensetzung der Substanz ist, wie aus der Analyse der Acetylverbindung hervorgeht, $C_{20}H_{10}Br_4O_4$. Der Schmelzpunkt des gebromten Phtalideïns liegt über 280° C. und konnte nicht genau bestimmt werden. Es ist in heifsem Alkohol ziemlich schwer, aber doch viel leichter löslich als das isomere gebromte Phtaleïn, und verhält sich auch gegen die anderen Lösungsmittel ähnlich; im frisch gefällten Zustande wird es von Aether leicht aufgenommen. In Alkalien ist der Körper mit schwach gelblicher Farbe löslich, die Lösung giebt mit Bleiacetat und Silbernitrat einen hellgelben Niederschlag; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit blauer Farbe und zeigt darin ein weniger schönes Absorptionsspectrum als die ungebromte Substanz. In verdünnter Lösung erblickt man einen dicken Streifen im Roth, in etwas concentrirterer zwei weitere Streifen, den einen an der Grenze von Blau und Grün, den anderen an Stelle des Gelb, welches ganz absorbirt wird.

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure erleidet er dieselbe Zersetzung wie das Tetrabromphtaleïn. Die blaue Lösung der Substanz in concentrirter Schwefelsäure wird beim

Digitized by Google

Erhitzen auf 140° C. erst mifsfarbig, dann rothbraun, während sich an der über der Flüssigkeit befindlichen Gefäfswand ein leichter, wahrscheinlich aus Bromphenol bestehender Anflug von farblosen Nadeln bildet. Nach 3 bis 4 Stunden wurde die Flüssigkeit mit Wasser gefällt und der rothbraune Niederschlag unter Anwendung von Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt. Der so erhaltene bei 120° C. getrocknete Niederschlag zeigte den Schmelzpunkt 214°, während das Dibromoxyanthrachinon aus Tetrabromphtaleïn bei 208° C. schmilzt. Als jedoch die Acetylverbindung dargestellt wurde, ergab sich dafür der Schmelzpunkt 189 bis 190°, in Uebereinstimmung mit dem Verhalten der entsprechenden, aus dem Phtaleïn dargestellten Verbindung. Mit Kali geschmolzen giebt dieses Dibromoxyanthrachinon einen in Alkalien sich violett lösenden Körper, der aber der geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden konnte. Reducirende Mittel führen das Tetrabromphtalideïn leicht in Tetrabromphtalidin über, unter anderen auch alkoholisches Kali.

10) *Diacetyltetrabromphenolphtalideïn.*

Bei einstündigem Kochen des gebromten Phtalideïns mit der zwei- bis dreifachen Menge Essigsäureanhydrid entsteht diese Verbindung, welche beim Erkalten der Flüssigkeit sich sofort in körnigen Krystallen abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Aceton erhält man sie in farblosen Nadeln, welche bei 120° C. getrocknet folgende Zusammensetzung zeigen :

0,1704 g gaben 0,2513 CO_2 und 0,0324 H_2O.

Die Formel $C_{20}H_8Br_4O_4(C_2H_3O)_2$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	40,11	40,21
H	1,95	2,11.

Der Körper schmilzt bei 182 bis 183°, ist in Alkohol schwer, in heifsem Eisessig, Aceton und Aether leichter, in

Digitized by Google

Benzol und Chloroform leicht löslich. In Kali ist er unlöslich und wird beim Kochen damit nicht merklich zersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit grüner Farbe, die bald in blau übergeht.

11) *Phenolphtalideïnchlorid ein Dichlorphenyloxanthranol.*

Zur Darstellung dieses Körpers erhitzt man das Phtalideïn mit der fünffachen Menge Phosphorpentachlorid auf 120 bis 125°, bis die Salzsäureentwickelung aufhört. Nach dem Auskochen der Masse mit Wasser und verdünnter Natronlauge wird die sorgfältig gewaschene Masse aus Alkohol umkrystallisirt, woraus sich das Chlorid in seideglänzenden asbestähnlichen Nadeln ausscheidet. Bei den verschiedensten Abänderungen der Versuchsbedingungen wurden nie mehr als 50 pC. der berechneten Ausbeute erhalten. Der Verlust entsteht durch Bildung von phosphorhaltigen Verbindungen, die in verdünnter Natronlauge leicht löslich und durch Säuren als ölige, nicht krystallisirbare Körper fällbar sind. Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen :

0,1682 g gaben 0,4157 CO_2 und 0,0547 H_2O.

Die Formel $C_{20}H_{12}O_2Cl_2 = C_6H_4\begin{matrix}-\overset{HO\ \ C_6H_4Cl}{\overset{\diagdown\diagup}{C}}- \\ -\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\end{matrix}C_6H_3Cl$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	67,69	67,41
H	3,38	3,60
Cl	20,00	19,99.

Das Chlorid schmilzt bei 156° C., also bei derselben Temperatur wie das isomere Phtaleïnphenolchlorid, ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln in der Wärme ebenfalls leicht löslich. Der Körper ist sehr beständig, wird mit Kali gekocht nicht verändert und löst sich in concentrirter Schwefelsäure

Digitized by Google

mit gelbgrüner Farbe, welche beim Erwärmen in Violett übergeht und ein ähnliches Spectrum zeigt wie das Phtalideïn. Das Chlorid hat hierbei keine Veränderung erfahren, da es durch Wasserzusatz aus der violetten Lösung als farbloser krystallinischer Niederschlag gefällt wird, der aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt des Phtalideïnchlorids zeigt.

Beim weiteren Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich die Lösung braunroth und es entsteht eine Substanz, welche sich wie ein gechlortes Anthrachinon verhält. Mit Essigsäureanhydrid 12 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt wird es nicht verändert.

12) *Verbindungen des Phtalideïns mit Phenolen.*

Bringt man zu der violetten Lösung des Phtalideïns in concentrirter Schwefelsäure irgend ein Phenol hinzu, so geht die Farbe in Blutroth über und Wasser fällt daraus rothe amorphe Niederschläge. Die Verbindung mit Phenol ist ein ziegelrothes amorphes Pulver, welches bis jetzt nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. In Alkalien ist es mit intensiv violetter Farbe löslich und wird durch Säuren als gelbrother Niederschlag wieder gefällt. Der Körper besitzt hiernach Aehnlichkeit mit der Rosolsäure. Zur Reinigung wurde die Substanz in Eisessig gelöst, durch Wasser gefällt und zuerst bei gelinder Temperatur, dann bei 120° bis zum Aufhören der Gewichtsabnahme getrocknet. Die so erhaltene dunkelgelbrothe Masse wurde aber nicht analysirt, weil sie Schwefel enthielt. Der Körper ist in Alkohol mit rothgelber Farbe sehr leicht löslich, zerfliefst in Holzgeist und Aceton, ist unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, in frisch gefälltem Zustande leicht löslich in Aether. Ligroïn fällt aus der alkoholischen Lösung ein Oel, welches aus einer concentrirten Lösung der Substanz besteht. In alkoholischer oder Eisessiglösung mit Brom behandelt giebt der Körper

Digitized by Google

ein krystallisirendes Substitutionsproduct, welches sich in Alkalien mit blauer Farbe löst. Zur Reinigung wurde es zuerst aus Eisessig, dann aus Benzol umkrystallisirt, konnte aber wegen geringer Ausbeute nicht untersucht werden.

Die intensiv blaue Lösung von Tetrabromphtalideïn in Schwefelsäure wird auf Zusatz von Phenol hellrothgelb und giebt dann mit Wasser einen rothbraunen Niederschlag, der sich in Alkalien mit schön violettblauer Farbe löst, aber nicht rein erhalten werden konnte. Auch das Chlorid des Phtalideïns zeigt dieselbe Reaction, woraus sich ergiebt, dafs die Hydroxylgruppen der Phenole im Phtalideïn bei der Verbindung mit Phenol nicht betheiligt sind.

Benzol wirkt auf die Schwefelsäurelösung des Phtalideïns nicht ein, wohl aber auf die des Chlorids. Bringt man Benzol zu der violetten Lösung des Phtalideïnchlorids in concentrirter Schwefelsäure, so wird die Flüssigkeit gelb und Wasser fällt das entstandene Product als weifsen Niederschlag.

Die Constitution dieser Verbindungen wird durch die augenblicklich in Ausführung begriffene Untersuchung der im zweiten Kapitel besprochenen Condensationsproducte des Phenyloxanthranols aufgeklärt werden.

Kapitel VI. **Einwirkung von Ammoniak auf Phenolphtaleïn und seine Derivate**; von *J. B. Burkhardt* *).

Da die Rosolsäure durch Erhitzen mit Ammoniak in Rosanilin übergeht, sollte man erwarten, dafs auch das Phenolphtaleïn unter diesen Bedingungen ein rosanilinähnliches Derivat liefern würde. Dem ist aber nicht so; das Phtaleïn wird zwar in ein amidartiges Derivat übergeführt, dieses ist aber weder eine Base, noch zeigt es unter irgend welchen Um-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 1297. Ausgeführt im Wintersemester 1876/77.


Digitized by Google

ständen Farbenerscheinungen. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung :

$$C_{20}H_{14}O_4 + 2\,NH_3 = C_{20}H_{16}N_2O_2 + 2\,H_2O.$$

1) *Diimidophenolphtaleïn.*

Erhitzt man das Phtaleïn mit der 10fachen Menge wässerigem Ammoniak drei Stunden auf 160 bis 170° C., so geht die violette Farbe der Flüssigkeit in gelb über, ohne dafs sich etwas ausscheidet. Auf Zusatz einer Säure bildet sich ein gelblicher amorpher Niederschlag der neuen Substanz, welcher zur Verjagung des als Nebenproduct gebildeten Phenols mit Wasser gekocht wurde. Nach dem Trocknen wurde dieselbe in alkoholischer Lösung eine Stunde mit Thierkohle gekocht, worauf sie sich nach dem Filtriren und Einengen der Flüssigkeit in kleinen spitzen gesonderten Nadeln ausscheidet. Zur vollständigen Reinigung wurde der aus Alkohol umkrystallisirte Körper wieder in Alkohol gelöst und die Flüssigkeit während des Verdampfens von Zeit zu Zeit mit Benzol versetzt. Beim Stehenlassen schieden sich darauf wasserhelle Krystalle aus. Bei 120° getrocknet gab die Substanz bei der Analyse folgende Zahlen :

0,2211 g gaben 0,6134 CO_2 und 0,1051 H_2O.

0,142 g „ 11,2 ccm Stickstoff bei 8° C. und 713,5 mm Barometerstand.

Die Formel $C_{20}H_{16}N_2O_2$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	75,94	75,66
H	5,06	5,27
N	8,8	8,92.

Das Diimidophtaleïn fängt bei 260° an sich roth zu färben und schmilzt bei 265 bis 266° C., beim stärkeren Erhitzen findet Verkohlung statt. In kochendem Wasser ist es etwas löslich, beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit milchig und setzt nach einiger Zeit kleine farblose Krystalle ab. In Al-

Digitized by Google

kohol ist es leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen spitzen Nadeln; ebenso leicht löslich in Holzgeist, Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroïn. Im gefällten amorphen Zustande wird es von Aether leicht aufgenommen, im krystallisirten sehr schwer.

Der Körper verhält sich gegen Alkalien wie eine schwache Säure, ohne Spuren von Basicität zu zeigen; in verdünnter Kalilauge ist er fast farblos löslich und wird durch Säuren in amorphen Flocken gefällt; beim Schmelzen mit Kali findet Zersetzung statt. In verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure ist er dagegen nicht leichter löslich, als in reinem Wasser. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich farblos und wird durch Wasser unverändert daraus gefällt; beim Erwärmen wird die Lösung rothgelb, wahrscheinlich unter Bildung von Sulfosäuren, da Wasser jetzt nichts mehr ausfällt. Erhitzt man dagegen stärker, so wird die Farbe mehr roth und ės scheidet sich auf Wasserzusatz ein gelber Niederschlag aus, der seinem Verhalten nach Oxyanthrachinon ist. Wegen der geringen zu Gebote stehenden Menge konnten damit eingehendere Versuche nicht angestellt werden. Indessen scheint die Anthrachinonsynthese in diesem Falle sehr glatt zu verlaufen. Es gelang nicht ein Chlorid des Diimidophtaleïns darzustellen. Entweder blieb Phosphorpentachlorid ohne Einwirkung, oder es bildeten sich phosphorhaltige Verbindungen. Durch Zinkstaub und Natronlauge wird die Substanz nicht reducirt. Mit rauchender Salzsäure oder mit mäfsig concentrirter Schwefelsäure auf 100° erhitzt, entsteht ein Körper, der sich ganz wie Phtaleïn verhält. Es findet hier also eine Rückbildung der ursprünglichen Substanz nach folgender Gleichung statt :

$$C_{20}H_{14}O_4 + 2\,NH_3 = C_{20}H_{16}N_2O_2 + 2\,H_2O.$$

Mit Essigsäureanhydrid zwei Stunden auf 140° erhitzt giebt die Diimidoverbindung ein krystallisirendes Acetylderivat.

Digitized by Google

Was die Constitution des Diimidophenolphtaleïns betrifft, so könnte es der Bildungsgleichung nach durch Vertretung der beiden Phenolhydroxyle durch die Amidogruppe entstanden sein. Ein solcher Körper ist aber schon im III. Kapitel beschrieben, es ist das Diamidodiphenylphtalid, welches sich von der vorliegenden Substanz sofort durch seine stark basischen Eigenschaften unterscheidet. Demnach bleiben nur folgende zwei Formeln übrig :

$$1)\ C\begin{array}{l}-C_6H_4OH\\-C_6H_4NH_2\\ \left.\begin{array}{l}-C_6H_4CO\\-NH\end{array}\right>\end{array} \qquad 2)\ C\begin{array}{l}-C_6H_4OH\\-C_6H_4OH\\ \left.\begin{array}{l}-C_6H_4C(NH)\\-NH\end{array}\right>\end{array}$$

Das Verhalten des weiter unten beschriebenen Tetrabromderivates gegen salpetrige Säure, wobei nur Bromatome durch die Nitrogruppe ersetzt, die stickstoffhaltigen Gruppen aber nicht angegriffen werden, spricht gegen die Formel 1), so dafs die Formel 2) als der wahrscheinlichste Ausdruck der Constitution unseres Körpers übrig bleibt. Hiermit steht auch die leichte Rückbildung von Phtaleïn beim Erhitzen mit Säuren vollständig im Einklang.

2) *Tetrabromdiimidophenolphtaleïn.*

Von allen Gliedern der Phtaleïngruppe liefert das vierfach gebromte Phtaleïn beim Erhitzen mit Ammoniak das beste Resultat. Erhitzt man diese Substanz mit der 10 fachen Menge wässerigem Ammoniak 3 Stunden auf 160 bis 180° C., so findet man in der braun gewordenen Flüssigkeit grofse bräunlichgelbe Krystalle, deren Menge in der Regel 30 bis 40 pC. des angewendeten Materials beträgt. In der Mutterlauge ist noch ein beträchtlicher Theil des Products enthalten, welcher auf Zusatz von Salzsäure als schmutzig-gelber, nach dem Auskochen körnig werdender Niederschlag ausfällt. Dieser Theil ist aber weniger rein und wird zweckmäfsiger getrennt verarbeitet. Die erhaltenen Krystalle wurden auf dem Wasser-

Digitized by Google

bade getrocknet, wobei sie unter Ammoniakentwickelung zerfallen, und mehrmals unter Anwendung von Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt. So wird die Substanz in farblosen kurzen Nadeln erhalten, welche bei 120° getrocknet folgende Zusammensetzung zeigen:

0,2310 g gaben 0,3204 CO_2 und 0,0422 H_2O.

0,349 „ „ 14,2 ccm N bei 17° C. und 711 mm Barometerstand.

0,1096 „ „ mit Salpeter geschmolzen und mit Silber- und Rhodanlösung titrirt 0,0552 Br.

Die Formel $C_{20}H_{12}Br_4N_2O_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	37,97	37,83
H	1,89	2,12
N	4,43	4,72
Br	50,63	50,36.

Der Körper schmilzt über 280° C., beim stärkeren Erhitzen verkohlt er unter Abgabe brauner Dämpfe, die nach Bromphenol riechen, ist in Aceton leicht löslich, in Alkohol, Eisessig, Holzgeist schwer, in Aether sehr schwer, in Benzol fast unlöslich. In Alkalien ist er farblos löslich und wird daraus unverändert durch Säuren in Flocken gefällt, die leicht von Aether aufgenommen werden.

Beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge scheidet sich ein Salz in farblosen Krystallen aus, die in Wasser leicht löslich sind. Alkoholische Kalilauge zersetzt die Substanz beim Erhitzen. Gegen Säuren ist der Körper sehr beständig. Rauchende Salzsäure regenerirt selbst bei 4stündigem Erhitzen auf 260° C. nicht das gebromte Phtaleïn. In concentrirter Schwefelsäure ist der Körper ohne Zersetzung farblos löslich. Beim schwachen Erhitzen wird die Farbe roth mit einem schwachen Stich in's Rosa in dünnen Schichten. Während bei dieser Temperatur Wasser Tetrabromphtaleïn ausfällt, wird bei stärkerem Erhitzen, nachdem die Flüssigkeit gelbroth geworden, auf Wasserzusatz Dibromoxyanthrachinon in gelben

Digitized by Google

Flocken ausgeschieden. Brom entfernt nicht nur den Stickstoff, sondern bewirkt auch eine vollständige Zersetzung, indem die Substanz in alkoholischer Lösung in Phtalsäure und Bromphenol zersetzt wird. Phosphorpentachlorid ist ohne Einwirkung auf diese Substanz.

3) *Dinitrodibromdiimidophenolphtaleïn.*

Bei der Abwesenheit einer jeden basischen Eigenschaft in den Diimidoverbindungen mufste es von vornherein unwahrscheinlich erscheinen, dafs es gelingen würde, die Constitution und speciell die Art der Bindung des Stickstoffs durch Einwirkung der salpetrigen Säure zu ermitteln. In der That hat es sich auch herausgestellt, dafs unter diesen Bedingungen die Stickstoffbindungen ganz unverändert bleiben, während sich Nitrosubstitutionsproducte der Phenolreste bilden. Bei dem Diimidophenolphtaleïn wurde der Vorgang nur soweit verfolgt, dafs die Bildung einer krystallisirenden Substanz beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung festgestellt wurde.

Bei dem gebromten Diimidophtaleïn wurde hingegen das Product einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Leitet man salpetrige Säure in eine alkoholische Lösung dieser Substanz, so färbt sich dieselbe gelbroth und es scheiden sich gelbe Nadeln ab, deren Menge 25 bis 30 pC. der angewendeten Substanz beträgt. Bei 120° getrocknet gaben dieselben folgende Zahlen :

0,273 g gaben 0,4257 CO_2 und 0,0494 H_2O.
0,228 g gaben 21 ccm N bei 11° C. und 708 mm Barometerstand.
0,074 g gaben nach der Volhard'schen Methode 0,0208 Brom.

Die Formel $C_{20}H_{12}Br_2(NO_2)_2N_2O_2$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	42,55	42,52
H	2,1	2,01
N	9,9	10,13
Br	28,3	28,10.

Digitized by Google

Es ergiebt sich aus diesen Zahlen, dafs von den 4 Bromatomen zwei durch die salpetrige Säure verdrängt worden sind; eine Erscheinung, welche nichts auffallendes hat, wenn man sich an das Verhalten des Tetrabromphenolphtaleïns und des Tetrabromfluoresceïns erinnert. Bemerkenswerth ist indessen, dafs in diesem Falle die Reaction glatter verläuft als bei dem Tetrabromphenolphtaleïn.

Für sich erhitzt wird der Körper erst roth und verkohlt dann unter Entwickelung von Oxyden des Stickstoffs. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist der Körper schwer löslich. In Kali löst er sich mit gelbrother tingirender Farbe, beim Erkalten einer warmen concentrirten Lösung scheidet sich das Kalisalz in rothen Krystallen ab. Der Körper giebt eine Acetylverbindung und wird durch Jodwasserstoff sowie durch Zinn und Salzsäure reducirt.

In der Mutterlauge von der ersten Darstellung findet sich eine Substanz, welche in gelben Nadeln krystallisirt, bei 117 bis 118° C. schmilzt, ohne Zersetzung sublimirt und wahrscheinlich ein Nitrobromphenol ist.

4) *Tetraacetyltetrabromdiimidophenolphtaleïn.*

Kocht man die gebromte Diimidosubstanz mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bis alles gelöst ist, so scheiden sich auf Zusatz von Alkohol und Eindampfen farblose Nadeln aus, die bei 120° getrocknet folgende Zahlen gaben :

0,252 g gaben 0,3862 CO_2 und 0,0602 H_2O.

0,331 g gaben 12 ccm N bei 19° C. und 719 mm Barometerstand.

0,1151 g gaben 0,0464 Brom.

Die Formel $C_{20}H_8Br_4N_2O_2(C_2H_3O)_4$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	42,00	41,78
H	2,5	2,68
N	3,5	3,94
Br	40,0	40,30.

Digitized by Google

Es ergiebt sich hieraus, dafs nicht nur die beiden Hydroxylwasserstoffatome, sondern auch die am Stickstoff befindlichen durch Acetylgruppen ersetzt sind.

Der Körper schmilzt bei 241°, bei stärkerem Erhitzen destillirt er unzersetzt; das Destillat erstarrt zu einer glasigen Masse. Verdünnte und concentrirte Kalilauge zersetzen den Körper nicht beim Kochen, erst beim Schmelzen findet eine Veränderung statt. Die Substanz ist in Holzgeist, Aceton, Aether, Eisessig leicht löslich, schwerer löslich in Alkohol, aus dem sie in seideglänzenden, zu Gruppen vereinigten Nadeln auskrystallisirt; in Chloroform und Benzol ist sie schwer löslich. Höchst bemerkenswerth ist das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Während die ursprüngliche Substanz sich in concentrirter Schwefelsäure farblos löst, so giebt das Acetylderivat damit eine schön rothe Lösung, welche einen Stich in's Blaue hat und im Spectralapparat einen dicken Streifen im Grün an der Grenze das Gelb zeigt, ähnlich wie die alkalische Lösung des Phenolphtaleïns.

Beim Erwärmen der Schwefelsäurelösung wird die Farbe gelb, beim Erhitzen rothbraun.

Beim Erhitzen des Tetrabromphtaleïns mit wässerigem Aethylamin auf 150 bis 200° C. wurde eine rothe Lösung erhalten. Der durch Säuren aus derselben gefällte braunrothe Niederschlag lieferte beim Behandeln mit Eisessig Krystalle, deren Menge aber so gering war, dafs sie nicht näher untersucht werden konnten. Das Hauptproduct der Reaction scheint Bromphenol gewesen zu sein.

Einwirkung des Ammoniaks auf das Phenolphtalin.

Phtalin wird beim Erhitzen mit wässerigem und alkoholischem Ammoniak selbst bei längerem Erhitzen auf 200° nicht angegriffen.

Digitized by Google

Gebromtes Phtalin wird bei 120° von wässerigem Ammoniak nicht angegriffen, bei 160 bis 200° C. unter Bildung von Bromphenol vollständig zersetzt.

Einwirkung des Ammoniaks auf das Phtalidin.

Phtalidin mit alkoholischem und wässerigem Ammoniak vier Stunden auf 140 bis 200° erhitzt giebt eine rothbraune Lösung, die sich an der Luft vorübergehend grün färbt und mit concentrirter Schwefelsäure die Phtalideïnreaction zeigt. Alaun liefert damit einen grünen, roth werdenden Lack. Die Substanz wurde ihrer Unbeständigkeit wegen nicht näher untersucht.

Gebromtes Phtalidin mit der zwanzigfachen Menge wässerigem Ammoniak drei Stunden auf 150 bis 170° erhitzt giebt eine rothbraune Lösung, aus der Säuren einen braunrothen Niederschlag abscheiden. Durch Behandlung desselben mit Thierkohle in Eisessiglösung und mehrfaches Umkrystallisiren wurde daraus reines Tetrabromphtalideïn erhalten. Offenbar ist also ein Theil des Phtalidins auf Kosten des anderen oxydirt worden. Was aus dem reducirten Theil geworden, konnte nicht ermittelt werden.

Einwirkung des Ammoniaks auf das Phtalideïn.

Erhitzt man Phtalideïn mit der zwanzigfachen Menge wässerigen Ammoniaks auf 160 bis 200°, so bildet sich an der Wand der Glasröhre ein bräunlich gefärbter zusammenhängender Ueberzug, der sich in Kali und in den verschiedensten Lösungsmitteln nicht löst und deshalb nicht gereinigt werden konnte. Alkoholisches Ammoniak scheint reducirend zu wirken, da beim Erhitzen auf 120° sich unkrystallisirbare Substanzen gebildet hatten, welche Aehnlichkeit mit dem Product der Einwirkung von Ammoniak auf Phtalidin zeigen.

Digitized by Google

Das Tetrabromphtalideïn ist gegen wässeriges Ammoniak sehr beständig und wird erst über 200° von ihm angegriffen. Der Röhreninhalt erscheint violett gefärbt und enthält sehr viel Bromphenol. Der Körper, welcher Veranlassung zur violetten Färbung ist, bildet sich in geringer und wechselnder Menge und konnte deshalb nicht näher untersucht werden.

Einwirkung von Ammoniak auf die Phenolverbindung des Phenolphtalideïns.

Bessere Resultate als das Phtalideïn liefert die Phenolverbindung desselben. Erhitzt man diese Substanz mit der zehnfachen Menge wässerigen Ammoniaks sechs Stunden lang auf 150 bis 160° C., so bildet sich eine reichliche Ausscheidung gelblicher kurzer Nadeln, gemengt mit einzelnen rundlichen Körnern. Das etwa 60 pC. der angewendeten Menge betragende Rohproduct wurde in heifsem Aceton gelöst und krystallisirt daraus nach Wasserzusatz in hellgelben feinen Nadeln.

Alkoholisches Ammoniak wirkt ebenso. Ein Theil der Phenolverbindung mit 10 Th. wässerigem Ammoniak und 10 Th. Alkohol sechs Stunden auf 150 bis 160° erhitzt, liefert eine hellroth-gelbe Flüssigkeit, welche beim Oeffnen der Röhre vorübergehend grün wird. Nach dem Eindampfen krystallisirt daraus dasselbe Product in hellgelben Nadeln. Diese Methode ist sicherer, als die zuerst beschriebene. Der Körper schmilzt bei 260°, ist in Alkohol, Aceton, Holzgeist leicht löslich und wird durch Wasserzusatz zu einer siedenden Lösung leicht in Krystallen erhalten; in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist er sehr schwer löslich. Der Körper besitzt keine basischen Eigenschaften; er ist eben so wenig in Salzsäure als in Wasser löslich. In Alkalien löst er sich farblos, in concentrirter Schwefelsäure mit rein blauer

Digitized by Google

Farbe; Wasser bewirkt in der Lösung nur einen geringen Niederschlag.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz gab folgende Zahlen :

0,1915 g gaben 0,5304 CO_2 und 0,0842 H_2O.

0,2886 g „ 16 ccm N bei 15,5° C. und 729,5 mm Barometerstand.

Diese Zahlen stimmen mit Ausnahme des Stickstoffs, welcher zu hoch gefunden worden ist, auf ein Phtalideïn, in welchem ein Hydroxyl durch eine Amidogruppe vertreten ist.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}NO_3$	Gefunden
C	75,70	75,53
H	4,73	4,85
N	4,4	6,01.

Die Substanz bedarf noch einer genaueren Untersuchung.

Kapitel VII. Oxydation des Tetrabromphenolphtaleïns; von *C. Schraube* *).

Das Tetrabromphtaleïn des Phenols wird in Schwefelsäurelösung durch Salpetersäure oder Chromsäure in eigenthümlicher Weise zersetzt, indem ein chinonartiger Körper entsteht, das Bromrosochinon, welches aller Wahrscheinlichkeit nach ein Chinon des Tetrabromdiphenyls ist. Es entspricht diese Substanz offenbar dem kürzlich von Kämmerer und Benzinger **) bei der Behandlung von Phenol mit Jod in alkalischer Lösung erhaltenen Chinon des Tetrajoddiphenyls. Da sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Körpers Phtalsäure nachweisen läfst, beruht offenbar die Bildung desselben auf einer Abspaltung der Phenolreste von der Phtalsäure, indem diese Reste sich gleichzeitig zu einer

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 1301. Ausgeführt im Winter 18$^{76}/_{77}$.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11, 755.

Digitized by Google

Diphenylgruppe verbinden, wie aus folgender Gleichung ersichtlich :

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_6H_2Br_2OH)_2 \\ CO\end{matrix}\right\rangle O + 2\,O = \begin{matrix}C_6H_2Br_2 \\ | \\ C_6H_2Br_2\end{matrix}\!\!>O_2 + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO \\ CO\end{matrix}\right\rangle O + H_2O.$$

1) *Bromrosochinon und Bromhydrorosochinon.*

Versetzt man eine Lösung von Tetrabromphtaleïn in concentrirter Schwefelsäure mit Chromsäure oder Salpetersäure, so färbt sich die Lösung ohne Erwärmen intensiv violett. Eisenchlorid und Arsensäure wirken nicht in dieser Weise.

Zur Darstellung des bei dieser Reaction entstehenden Körpers eignet sich Salpetersäure besser als Chromsäure und man verfährt zweckmäfsig folgendermafsen : 5 g amorphes Tetrabromphtaleïn werden unter Verreiben in 250 g concentrirter Schwefelsäure gelöst, was in kurzer Zeit ohne Erwärmen geschehen ist. Zu dieser Flüssigkeit setzt man eine Lösung von 5 g Salpeter in 50 g Schwefelsäure auf einmal hinzu und schüttelt unter Abkühlung um; es tritt nach einigen Secunden eine intensiv violette Färbung auf, während reichliche Mengen freien Broms sich entwickeln. Es ist zweckmäfsig, die Masse 5 bis 15 Minuten ruhig stehen zu lassen, da die Ausbeute dadurch beträchtlicher wird. Wartet man aber länger, so wird die violette Farbe mifsfarbig und geht schliefslich in Rothbraun über. Der durch Wasser hervorgebrachte derb körnige Niederschlag wird erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen, da das Hauptproduct der Reaction in letzterem so gut wie unlöslich ist. Um die Substanz im krystallinischen Zustande zu erhalten kocht man sie entweder mit Aceton, oder mit einem Gemisch von Alkohol und Chloroform, wodurch die Masse, ohne sich erheblich zu lösen, fast plötzlich in Krystalle verwandelt wird. Die Aus-

Digitized by Google

beute an Krystallen beträgt nach mehrfachen Versuchen 15 bis 16 pC. des angewendeten Bromphtaleïns.

Diese Substanz ist im krystallisirten Zustande aufserordentlich schön; im durchfallenden Licht erscheint sie schön roth, im auffallenden Lichte stahlblau. Unter dem Mikroskop erkennt man an den Krystallen rhombische Flächen. Der Körper löst sich ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe. In wässerigem Alkali sowie in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er unlöslich. Bei längerem Kochen mit Aceton tritt zwar Lösung ein, aber dieselbe ist durch Zersetzung bedingt.

Die neue Substanz verhält sich durchaus wie ein Chinon und geht durch Reductionsmittel, schweflige Säure oder alkoholisches Kali, in ein farbloses Hydrochinon über. Erhitzt man das Chinon mit der 25 fachen Menge concentrirtem alkoholischem Kali eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, so verschwinden die rothen Krystalle und verwandeln sich in eine graue amorphe Masse, die sich auf Zusatz von Wasser leicht löst. Der durch Säuren in dieser Lösung hervorgebrachte Niederschlag wird mit Aether aufgenommen und die nach dem Verdunsten desselben hinterbleibenden Krystalle durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle gereinigt. Der Körper wird so in schwach gelblich gefärbten Blättchen erhalten. Schweflige Säure bewirkt die Reduction eben so glatt. Man erhitzt am besten den rothen Körper mit saurem schwefligsauren Kali, worin sich auch der krystallisirte Körper unter gleichzeitiger Reduction auflöst. Man fällt nun mit einer Säure und verfährt wie oben angegeben weiter. Freie schweflige Säure wirkt nur langsam sowohl auf den krystallisirten als auch auf den amorphen rothen Körper ein. Am besten gelingt es, das Hydrochinon mit diesem Reagens darzustellen, wenn man den rothen Körper mit einer alkoholischen Lösung von schwefliger Säure

Digitized by Google

übergiefst, einige Tage stehen läfst, die alkoholische Lösung abgiefst und den Rückstand von neuem mit alkoholischer schwefliger Säure behandelt, bis alles gelöst ist. Die gesammelten Flüssigkeiten geben nach dem Eindampfen das Reductionsproduct mit allen Eigenschaften des mittelst alkoholischem Kali erhaltenen.

Die Substanz schmilzt beim Erhitzen bei 264° C. und sublimirt bei höherer Temperatur unter geringer Zersetzung in farblosen mikroskopischen Nadeln. Das Sublimat der mittelst schwefliger Säure in Alkohol dargestellten Substanz schmolz bei 256° C., das Sublimat der mit alkoholischem Kali dargestellten bei 259° C.

Durch Oxydationsmittel läfst sich die farblose Substanz wieder in die rothe verwandeln. Nach folgendem Verfahren erhält man sofort schöne Krystalle der letzteren. Man löst das Reductionsproduct in der 60- bis 70 fachen Menge heifsem Eisessig auf und tropft zu der siedend heifsen Lösung eine zuvor festzustellende Menge rauchender Salpetersäure und schüttelt stark. Die zuvor hellgelbe Lösung wird auf Zusatz der Salpetersäure rothgelb und scheidet sofort prachtvolle Krystalle der rothen Substanz ab. Es gelingt jedoch nicht auf einmal gröfsere Mengen darzustellen. Schon bei Anwendung von 20 g in der Eisessiglösung ist unter übrigens gleichen Verhältnissen die Menge der ausgeschiedenen Krystalle sehr gering. Man vertheilt daher am besten die Eisessiglösung in Portionen von 5 g in Reagensgläser, erhitzt zum Sieden, fügt zwei Tropfen rauchende Salpetersäure hinzu und schüttelt einige Zeit.

Der reducirte Körper ist in concentrirter Schwefelsäure auch beim Erwärmen unlöslich und geht erst beim stärkeren Erhitzen unter Zersetzung mit brauner Farbe in Lösung. Alkalien lösen ihn dagegen farblos ohne Zersetzung. Dieses Verhalten spricht ebenfalls dafür, dafs der rothe Körper ein Chinon und der farblose das dazu gehörige Hydro-

Digitized by Google

chinon ist, da die rothe Substanz in wässerigen Alkalien ganz unlöslich ist. Was die Constitution des rothen Körpers betrifft, so liegt der Gedanke nahe, dafs derselbe ein Chinon des Phtaleïns sei, entstanden durch Verknüpfung der beiden Hydroxylsauerstoffe zu der Chinongruppe. Die Eigenschaften des Reductionsproducts beweisen indessen auf das entschiedenste, dafs der Vorgang nicht so stattfindet, da dasselbe ja identisch mit dem Tetrabromphtaleïnphenol sein müfste. Betrachtet man die weiter unten angegebene Zusammensetzung der Substanz, so könnte man auf die Vermuthung kommen, dafs der rothe Körper ein sechsfach-gebromtes Chinon des Phtaleïns wäre, da die Zusammensetzung einer solchen Substanz sich durch den Bromgehalt nur wenig von den gefundenen Zahlen unterscheiden würde und die Bedingungen zur Bildung einer höher gebromten Verbindung durch das bei der Reaction freiwerdende Brom gegeben sind.

Aber auch diese Annahme ist nicht stichhaltig, da der reducirte Körper ein sechsfach-gebromtes Phtaleïn sein müfste, womit die leichte Sublimirbarkeit der Substanz nicht übereinstimmt. Offenbar beruht daher die Bildung des rothen Körpers auf einer Spaltung des Moleculs. Da sich in der Mutterlauge von der Darstellung der Substanz reichliche Mengen von Phtalsäure vorfinden, so ist es am wahrscheinlichsten, dafs der Körper ein Abkömmling des gebromten Phenolrestes ist. Gebromtes Chinon ist es den Eigenschaften und der Zusammensetzung desselben nach nicht. (Man erhält übrigens Tetrabromchinon, wenn man bei der Darstellung zu der Schwefelsäurelösung von vornherein Brom zusetzt.) Es bleibt also nur die Annahme übrig, dafs der Körper ein Chinon des Diphenyls und zwar das Tetrabromsubstitutionsproduct desselben sein kann. Mit dieser Formel stimmt auch die Zusammensetzung, bis auf den Kohlenstoffgehalt, der etwas zu hoch gefunden worden ist, am besten überein.

Digitized by Google

Man könnte sich hiernach den Vorgang so denken, dafs die durch das Oxydationsmittel abgespaltenen Phenolreste sich unter gleichzeitiger Chinonbildung aus beiden Hydroxylen zusammenlagern und so eine Verbindung von folgender Constitution liefern :

$$\begin{matrix} C_6H_2Br_2 \\ | \\ C_6H_2Br_2 \end{matrix} > O_2 .$$

Bei 120⁰ getrocknet gab der rothe Körper folgende Zahlen :

I. 0,1675 g gaben 0,1865 CO_2 und 0,0170 H_2O.
   0,1774 g „ 0,2667 AgBr nach Carius.

II. 0,2734 g „ 0,2940 CO_2 und 0,0240 H_2O.
   0,1460 g „ 0,2203 AgBr nach Carius.

	Berechnet für $C_{12}H_4Br_4O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	28,80	30,32	29,40
H	0,80	1,13	0,98
Br	64,0	63,64	64,24.

Das bei 100⁰ getrocknete Reductionsproduct lieferte bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,2273 g des durch schweflige Säure in alkoholischer Lösung dargestellten Körpers gaben 0,2431 CO_2 und 0,0285 H_2O.
   0,1485 g derselben Substanz gaben nach Carius 0,2244 AgBr.

II. 0,1983 g der durch alkoholisches Kali reducirten Substanz gaben 0,2129 CO_2 und 0,0263 H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_6Br_4O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	28,68	29,17	29,55
H	1,19	1,38	1,51
Br	63,74	64,24	—

Kapitel VIII. Einwirkung von schmelzendem Kali auf die Phtaleïn- und Phtalideïnverbindungen;

von *J. B. Burkhardt* *).

1) *Dioxybenzophenon.*

Beim Schmelzen von Phenolphtaleïn mit Kali erhält man

*) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft **11**, 1299. Ausgeführt im Wintersemester 18⁷⁶/₇₇. Vgl. Städel, diese Ann. **194**, 334.

Digitized by Google

eine Substanz, welche in einer vorläufigen Mittheilung *) als Hydrat des Phtaleïns bezeichnet worden ist, aber die Zusammensetzung eines zweifach-hydroxylirten Benzophenons besitzt, wie durch die folgende vor drei Jahren ausgeführte Untersuchung festgestellt worden ist. Bekanntlich haben Städel und Gail **) diesen Körper aus Dioxydiphenylmethan, Caro und Graebe ***) aus Aurin und Liebermann †) aus Rosanilin erhalten.

Zur Darstellung der Substanz wurden 5 g Phenolphtaleïn in wenig wässerigem Kali gelöst und nach Zusatz von 20 g festem Kali in einem Silbertiegel über freiem Feuer unter lebhaftem Umrühren in der Weise geschmolzen, dafs die 3 cm hohe Flamme eines Bunsen'schen Brenners den Boden des Tiegels kaum berührte. Die violette Farbe der Schmelze geht beim Erhitzen allmälig in Roth und dann in Gelb über. Die Reaction ist beendet, wenn die Schmelze nur noch schwach roth gefärbt ist. Die Masse, welche Dioxybenzophenon und Benzoësäure enthält, wird in Wasser gelöst und mit einer Säure versetzt, worauf sich lange farblose Nadeln abscheiden. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen werden dieselben mit Wasser so lange gekocht, bis der Geruch nach Benzoësäure verschwunden ist, und die nach dem Abkühlen der Lösung ausgeschiedene Krystallmasse mehrmals aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Aus einer heifsen concentrirten Lösung scheidet sich die Substanz, so lange die Flüssigkeit noch ziemlich warm ist, in kleinen tafelförmigen Krystallen aus, beim weiteren Erkalten in mehrere Centimeter langen Nadeln. Dieselben Nadeln werden aus verdünnten Lösungen und beim

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 1232.

) Daselbst **11, 746.

***) Daselbst **11**, 1348.

†) Daselbst **11**, 1434.

Digitized by Google

schnellen Abkühlen einer concentrirten Lösung erhalten, wobei die Flüssigkeit zu einer breiartigen Masse erstarrt.

Beide Arten von Krystallen besitzen dieselbe Zusammensetzung und es beruht ihre Verschiedenheit nicht auf einem Unterschiede im Krystallwassergehalte, da sie beim Trocknen nicht verwittern.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz gab folgende Zahlen :

I. 0,251 g tafelförmige Krystalle gaben 0,6689 CO_2 und 0,1063 H_2O.

II. 0,1992 g der in Nadeln krystallisirten Substanz gaben 0,5318 CO_2 und 0,0868 H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	72,89	72,68	72,80
H	4,67	4,62	4,80.

Zusammensetzung und Eigenschaften der Substanz beweisen, dafs dieselbe ein Dioxybenzophenon ist, hervorgegangen durch einfache Spaltung des Phenolphtaleïns in Benzoësäure und Dioxybenzophenon.

Die Reaction verläuft ganz glatt, sowohl bei Anwendung von Kali als von Natron, in letzterem Falle nur bei etwas höherer Temperatur; sie wird durch folgende Gleichung verdeutlicht :

$$C\begin{array}{l}-C_6H_4OH \\ -C_6H_4OH \\ -O \\ -C_6H_4CO\rangle\end{array} + H_2O = C\begin{array}{l}-C_6H_4OH \\ -C_6H_4OH \\ =O\end{array} + C_6H_5COOH.$$

Die Bildung des Dioxybenzophenons aus dem Phtaleïn ist insofern von Interesse, als dadurch die Bestimmung der Stellung der Phenolhydroxyle auf dieselbe Bestimmung im Dioxybenzophenon zurückgeführt wird und umgekehrt. Im Phtaleïn stehen die Hydroxyle unzweifelhaft in der Parastellung, wie daraus hervorgeht, dafs Parachlorphenol und Parakresol kein Phenolphtaleïn, sondern ein Anhydrid geben, es

Digitized by Google

wird daher wohl auch das daraus entstehende Dioxybenzophenon eine Paraverbindung sein.

Das Dioxybenzophenon schmilzt bei 206° (bei 210° nach Gail) und destillirt bei stärkerem Erhitzen ohne Zersetzung, das Destillat erstarrt zu einer krystallinischen Masse. In heifsem Wasser ist der Körper leicht löslich, in kaltem dagegen schwer, leicht löslich in Holzgeist, Aether, Aceton und und warmem Eisessig, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In Alkalien und Barytwasser löst er sich farblos, Kohlensäure zersetzt die Barytlösung vollständig; salpetersaures Silber und Bleiessig geben mit einer alkalischen gesättigten Lösung der Substanz weifse amorphe Niederschläge. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz farblos, beim Erhitzen wird die Flüssigkeit braunroth; auf Wasserzusatz entsteht keine Fällung und Aether extrahirt nichts.

Die Substanz wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt und liefert leicht Nitroverbindungen, welche indessen nur oberflächlich untersucht worden sind. Ein Theil Dioxybenzophenon wurde in 20 Th. concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit einer Schwefelsäurelösung von 0,86 g Salpeter versetzt. Nach 5 Minuten fällt Wasser ein Harz aus, das beim Auswaschen körnig wird und aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt. Eine Stickstoffbestimmung lieferte 12,3 pC. N, was einem Trinitroderivat, 12,03 pC. N enthaltend, entspricht.

Die wesentlichsten Reactionen des Dioxybenzophenons, welche geeignet sind, die Natur desselben festzustellen, sind folgende :

1) Mit Kali oder Natron bei hoher Temperatur geschmolzen zersetzt sich der Körper in Kohlensäure und Phenol nach folgender Gleichung :

$$CO\begin{matrix}-C_6H_4(OH) \\ -C_6H_4(OH)\end{matrix} + H_2O = CO_2 + 2\,C_6H_5(OH).$$

Digitized by Google

2) Mit Essigsäureanhydrid erhält man eine Diacetylverbindung.

3) Gegen Brom verhält sich die Substanz wie das Phenolphtaleïn und liefert ein Tetrabromsubstitutionsproduct.

4) Reductionsmittel führen 2 H hinzu und erzeugen eine Substanz, deren Verhalten einem Dioxybenzhydrol entspricht.

2) *Diacetyldioxybenzophenon.*

Beim Kochen von Dioxybenzophenon mit Essigsäureanhydrid bildet sich diese Acetylverbindung und krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit in langen farblosen Nadeln aus. Aus Alkohol umkrystallisirt und bei 120° getrocknet gab der Körper folgende Zahlen :

0,1749 g gaben 0,440 CO_2 und 0,078 H_2O.

	Berechnet für $CO{<}^{-C_6H_4O-C_2H_3O}_{-C_6H_4O-C_2H_3O}$	Gefunden
C	68,49	68,61
H	4,69	4,91.

Der Körper schmilzt bei 148° C. und destillirt bei stärkerem Erhitzen unverändert; das Destillat erstarrt krystallinisch. In Alkohol, Holzgeist ist er beim Erwärmen leicht, in der Kälte etwas schwerer löslich, leicht löslich in Eisessig, Aceton, Chloroform und Benzol. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält er sich wie die ursprüngliche Substanz und wird beim Kochen mit Kali in die Generatoren gespalten.

Gail *) hat durch Oxydation des Dioxydiphenylmethans ein Dioxybenzophenon dargestellt, welches sich genau wie das beschriebene verhält, in dem Schmelzpunkte aber eine Differenz von 4° zeigt. Da dieselbe aber auffallender Weise bei der ursprünglichen und der Acetylsubstanz 4° C. in demselben Sinne beträgt, so ist anzunehmen, dafs der Grund der

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 11, 746.

Digitized by Google

Differenz an einer fehlerhaften Beschaffenheit des von uns angewendeten Thermometers liegt.

	Schmelzpunkt	nach Gail
Dioxybenzophenon	206°	210°
Diacetyldioxybenzophenon	148°	152°.

3) *Tetrabromdioxybenzophenon.*

Fünf Theile Dioxybenzophenon in 30 Th. Alkohol gelöst werden mit einer Lösung von 6 Th. Brom in 10 Th. Eisessig nach und nach versetzt. Nach dem Erkalten scheiden sich körnige Krystalle aus, welche zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält hierbei den Körper entweder in langen Nadeln, kurzen Prismen oder körnigen Krystallen, je nach der Concentration der Lösung. Bei 120° getrocknet gab die Substanz folgende Zahlen:

0,2065 g gaben 0,2254 CO_2 und 0,0233 H_2O.

0,0955 g gaben mit Salpeter geschmolzen beim Titriren 0,0576 Brom.

	Berechnet für $CO\begin{matrix}-C_6H_2Br_2OH\\-C_6H_2Br_2OH\end{matrix}$	Gefunden
C	29,43	29,73
H	1,13	1,24
Br	60,37	60,31.

Der Körper schmilzt bei 213 bis 214° C. und erstarrt bei 204°; er destillirt bei höherer Temperatur unzersetzt, das Destillat erstarrt zu Nadeln. Der Körper ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol, Eisessig ziemlich schwer, in Holzgeist, Aceton schwer, beim Erwärmen in diesen Lösungsmitteln leichter löslich, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich. Der Körper löst sich in verdünnten Alkalien farblos auf und wird durch Säuren aus der Lösung unverändert gefällt. Beim Schmelzen mit Kali wird die Masse roth und liefert mit Wasser eine dunkelbraune Lösung mit schwach grüngelber Fluorescenz; Aether extrahirt nach dem Ansäuern

Digitized by Google

eine phenolartige Substanz, welche Eisenchlorid grün färbt und sich ebenso verhält, wie die aus Tetrabromphtaleïn beim Schmelzen mit Kali entstehende Substanz. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz gelblich und giebt dann beim Erhitzen ebenso wie die ungebromte Substanz erst eine farblose, dann eine rothbraune Lösung, während der Geruch nach Bromphenol und schwefliger Säure auftritt. In alkalischer Lösung wird die Substanz durch Zinkstaub reducirt; das Reductionsproduct löst sich in concentrirter Schwefelsäure gelbroth und wird durch Wasser in gelben Flocken gefällt.

In der gebromten Substanz sind die beiden Hydroxyle der ursprünglichen Verbindung noch leicht nachweisbar, wie sich aus der Analyse des Barytsalzes und der Acetylverbindung ergiebt. Versetzt man die ammoniakalische Lösung der Substanz mit Chlorbaryum, so scheidet sich ein krystallinisches Barytsalz ab, welches bei der Analyse folgenden Barytgehalt zeigt:

0,1626 g der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0,0563 $BaSO_4$.

	Berechnet für $CO{<}^{-C_6H_2Br_2O}_{-C_6H_2Br_2O}{>}Ba$	Gefunden
Ba	20,60	20,85.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid giebt der Körper eine in langen Nadeln krystallisirende Acetylverbindung (gefunden 33,7 C und 1,7 H, während 33,2 C und 1,6 H berechnet ist).

Tetrabromphenolphtaleïn liefert mit Kali geschmolzen kein Tetrabromdioxybenzophenon, sondern eine phenolartige Substanz, welche Eisenchlorid grün färbt.

4) *Dioxybenzhydrol* *).

Dioxybenzophenon wird durch Natronlauge und Zinkstaub

---

*) Vergl. auch Caro und Graebe, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 1349.

Digitized by Google

nicht reducirt, wohl aber durch Natriumamalgam. Läfst man dasselbe in wässeriger Lösung mehrere Tage lang stehen, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Säuren einen röthlichen harzartigen Körper abscheidet. Diese Substanz, welche der Natur der Reaction nach wohl nichts anderes als Dioxybenzhydrol sein kann, ist aufserordentlich leicht veränderlich und verwandelt sich wahrscheinlich unter Wasserabgabe in die rothe Substanz, welche den durch Säuren erhaltenen Niederschlag färbt. Je verdünnter das Fällungsmittel und je niedriger die Temperatur ist, desto heller ist der Niederschlag gefärbt, woraus wohl hervorgeht, dafs die ursprüngliche Substanz farblos ist. Concentrirte Salzsäure färbt den Niederschlag dunkelroth, auf Zusatz von Wasser erhält man das Condensationsproduct als rothe harzige Masse, welche sich in Kalilauge mit dunkelblau-violetter Farbe löst. Da weder das ursprüngliche Product noch das mit concentrirter Salzsäure behandelte, auch nicht nach dem Behandeln mit Essigsäureanhydrid, krystallisirt erhalten werden konnte, so wurde gleich das Condensationsproduct in siedender alkalischer Lösung mit Zinkstaub behandelt und der durch Säuren aus der entfärbten Flüssigkeit erhaltene farblose harzige Niederschlag mit Essigsäureanhydrid gekocht. Das Product krystallisirte aus der alkoholischen Lösung in hantelförmigen Krystallaggregaten, welche im Vacuum getrocknet folgende Zahlen gaben :

0,1280 g gaben 0,3367 CO_2 und 0,0599 H_2O.

Die einfachste Annahme in Bezug auf die Natur der Verbindung ist, dafs sich zwei Molecule Dioxybenzhydrol unter Abspaltung von zwei Moleculen Wasser zu einem vier Phenol enthaltenden Aethylen condensirten und dafs dieser Körper bei der Reduction mit Natronlauge und Zinkstaub in ein Tetraphenoläthan übergeht, welches endlich beim Kochen mit Essigsäureanhydrid vier Acetylgruppen aufzunehmen im Stande ist. Da bei der Unfähigkeit der drei ersten Glieder dieser Reihe

Digitized by Google

zu krystallisiren eine genauere Untersuchung nicht möglich war, kann diese Ansicht nicht mit Sicherheit begründet werden und besitzt nur einen gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit durch die Uebereinstimmung der Analyse des Endproductes mit den von der Theorie geforderten Zahlen. Die Formel:

$$\begin{array}{l} HC\begin{array}{l}C_6H_4O\text{-}C_2H_3O\\ C_6H_4O\text{-}C_2H_3O\end{array} \\ | \\ HC\begin{array}{l}C_6H_4O\text{-}C_2H_3O\\ C_6H_4O\text{-}C_2H_3O\end{array}\end{array}$$

verlangt nämlich:

	Berechnet	Gefunden
C	72,08	71,71
H	5,33	5,20.

Für sich erhitzt verkohlt diese Acetylverbindung unter Ausstofsung von nach Phenol riechenden Dämpfen. In concentrirter Schwefelsäure ist sie mit dunkelrother Farbe löslich und zeigt darin im Absorptionsspectrum einen dicken Streifen an der Grenze von Blau und Grün, beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit braunroth. Beim Kochen mit Kali wird sie zerlegt. In heifsem Alkohol ist sie leicht löslich, in kaltem ziemlich löslich; in Benzol leicht, in Aether schwer, in Wasser und Ligroïn unlöslich.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phenolphtalin.

Das Phtalin ist gegen schmelzendes Kali viel beständiger und wird erst bei hoher Temperatur in complicirterer Weise zersetzt. Die Schmelze färbt sich erst gelb, scheidet ein Harz aus und dieses löst sich wieder auf, während die Farbe in Blutroth übergeht; zuletzt tritt Schäumen ein. In diesem Stadium enthält die Schmelze noch unverändertes Phtalin. Bei noch stärkerem Erhitzen wird die Masse braunroth; auf Zusatz einer Säure scheidet sich eine schmierige Substanz aus, die sich in Alkalien mit braun-grüner Fluorescenz löst, während Aether aus der Lauge verschiedene phenolartige Körper extrahirt.

Digitized by Google

Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phtalidin.

Die gelbrothe Farbe der Masse wird beim Erhitzen dunkelroth, indem sich ein Kalisalz abscheidet, das sich bei weiterem Erhitzen wieder auflöst. Bei stärkerem Erhitzen tritt Aufschäumen ein, die Farbe wird heller und bei noch höherer Temperatur scheiden sich ölige Tropfen ab; die Masse enthält jetzt Dioxybenzophenon, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 206° C. zeigt.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phenolphtalideïn.

Beim Erhitzen des Phtalideïns mit Kali scheidet sich ein Oel ab, welches bald erstarrt; die Schmelze wird dann grünlich, hierauf gelb, färbt sich heller unter Gasentwickelung und fängt endlich an eine braune Färbung anzunehmen. Durch Ansäuern der wässerigen Lösung und Extrahiren mit Aether gelang es Dioxybenzophenon mit dem Schmelzpunkt 205 bis 206° darzustellen.

Es ergiebt sich also aus diesen Versuchen, dafs Phtalidin und Phtalideïn beim Schmelzen mit Kali Dioxybenzophenon liefern, aber besonders letzteres erst bei höherer Temperatur als das Phtaleïn, dafs dagegen Phtalin kein Dioxybenzophenon giebt, vermuthlich, weil es erst bei einer Temperatur angegriffen wird, wo auch das Dioxybenzophenon nicht mehr bestehen kann.

Kapitel IX. **Bildung von Oxyanthrachinon beim Erhitzen von Phenolphtaleïn mit concentrirter Schwefelsäure.**

Bei der Beschreibung des Phenolphtaleïns ist schon angegeben, dafs dieser Körper mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt zunächst eine Sulfosäure bildet, welche bei stärkerem Erhitzen in Phtalsäureanhydrid und Phenolsulfosäuren zerfällt. Die bei höherer Temperatur stattfindende Bildung von Oxyanthrachinon stimmt daher ganz mit dem Vorgange überein,

Digitized by Google

der beim Erhitzen von Phenol und Phtalsäureanhydrid mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure stattfindet und schon ausführlich beschrieben worden ist *). An dieser Stelle soll daher nur die Einwirkung heifser Schwefelsäure auf Tetrabromphenolphtaleïn geschildert werden.

1) *Dibromoxyanthrachinon aus Tetrabromphenolphtaleïn.*

Das Tetrabromphtaleïn zeigt die erwähnte Spaltung beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in überraschend glatter Weise, wohl wegen der Beständigkeit des in demselben enthaltenen Dibromphenols. Zur Darstellung erhitzt man eine Lösung von fein zerriebenem Tetrabromphtaleïn in der 20 fachen Menge Schwefelsäure 6 bis 8 Stunden auf 145 bis 150° C. Ein Steigen der Temperatur auf 160 bis 170° scheint keinen wesentlichen Nachtheil zu bringen; bei höherer Temperatur treten aber anderweitige Zersetzungen ein und erhitzt man gar längere Zeit zum Sieden, so bewirkt Wasser keinen Niederschlag mehr, wohl in Folge der Bildung von Sulfosäuren. Nachdem die Masse 6 bis 8 Stunden auf die oben erwähnte Temperatur erhitzt war, wird sie mit Wasser versetzt, wodurch ein grauer, etwas über 50 pC. des angewendeten Bromphtaleïns betragender Niederschlag gefällt wird.

Das gewaschene und am besten auf Gypsplatten getrocknete Rohproduct wird bei aufrechtem Kühler mit der 80 fachen Menge absolutem Alkohol so lange gekocht, bis nichts mehr gelöst wird. Die von dem geringen Rückstand abfiltrirte Flüssigkeit wurde noch 1 bis 2 Stunden mit Thierkohle gekocht. Die abfiltrirte Lösung scheidet nach dem Erkalten feine röthlichgelbe Nadeln aus. Durch nochmaliges Auskochen der Thierkohle und Verdampfen der Mutterlauge erhält man noch weitere

*) Baeyer und Caro, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 968.

Digitized by Google

Mengen. Die Ausbeute an krystallisirter Substanz beträgt 70 pC. der berechneten Menge. Zur Analyse wurden die Krystalle noch mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch sie in Form feiner gelblicher Nadeln erhalten wurden. Bei 100° C. ohne Gewichtsabnahme getrocknet gab die Analyse folgende Zahlen :

0,1815 g gaben 0,2940 CO_2 und 0,0266 H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_6Br_2O_3$	Gefunden
C	43,98	44,17
H	1,57	1,62.

Der Körper ist also Dibromoxyanthrachinon und hat sich nach folgender Gleichung gebildet :

$$C\begin{cases}-C_6H_2Br_2OH \\ -C_6H_2Br_2OH \\ -C_6H_4CO \\ -O \end{cases} = C_6H_4{<}_{CO}^{CO}{>}C_6HBr_2OH + C_6H_3Br_2OH.$$

Der Körper schmilzt bei 207 bis 208°, ist in Alkohol ziemlich schwer löslich mit röthlich-gelber Farbe ohne Fluorescenz, löst sich in Alkalien mit hell rothbrauner Farbe. Die neutrale ammoniakalische Lösung giebt mit Alaunlösung einen hellgelben Niederschlag, mit Barytwasser und Chlorbaryum braunrothe Niederschläge. Die heifse alkoholische Lösung färbt sich mit Barytwasser versetzt rothbraun, ohne einen Niederschlag zu geben, gesteht aber beim Erkalten gallertartig. In siedendem Barytwasser ist der Körper sehr wenig löslich. Erhitzt man Dibromoxyanthrachinon in kleinen Mengen vorsichtig in einem Reagensrohr, so kann man es ohne Zersetzung als ölige Flüssigkeit vor der Flamme hertreiben; bei schnellem Erhitzen tritt starker Bromgeruch auf und es sublimiren leichte gelbe Flocken, während der gröfste Theil verkohlt. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhält man die Acetylverbindung, welche sich bei Zusatz von Alkohol zu der noch Essigsäureanhydrid enthaltenden Flüssigkeit in goldgelben Nadeln abscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei 189 bis 190°.

Digitized by Google

Die Substanz sublimirt unzersetzt bei vorsichtigem Erhitzen und wird von wässerigem Kali sehr schwer, von alkoholischem leicht zersetzt.

Das als Nebenproduct sich bildende Dibromphenol erhält man am leichtesten durch Kochen von Tetrabromphtaleïn mit der 10fachen Menge concentrirter Schwefelsäure. Das aus Schwefelsäure, Dibromphenol und etwas Dibromoxyanthrachinon bestehende Destillat wird mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung wird das Oxyanthrachinon mit Bleiessig entfernt, worauf das Dibromphenol beim Verdunsten in Blättchen zurückbleibt, die durch Destillation gereinigt werden können. Das so gewonnene Dibromphenol schmilzt bei 55 bis 56° und ist also verschieden von dem bekannten 1, 2, 4 Dibromphenol [(OH) = 1], welches bei 40° schmilzt. Beim Schmelzen dieses Körpers mit Kali entsteht ein Phenol, welches Eisenchlorid grün färbt.

Zur Bestimmung der Stellung der Bromatome im Tetrabromphtaleïn, im Dibromoxyanthrachinon und im Dibromphenol hat man folgende Anhaltspunkte.

Fraude*) hat gefunden, dafs bei der Bromirung des Orthokresolphtaleïns nicht ein Tetra-, sondern ein Dibromderivat entsteht. Hieraus kann man den Schlufs ziehen, dafs im Orthokresolphtaleïn das Methyl an der Stelle steht, wo im Tetrabromphenolphtaleïn das zweite Bromatom in den Phenolrest eintritt. Da nun nach Fraude's Untersuchung das vom Phtaleïn sich ableitende Brommethyloxyanthrachinon in der Kalischmelze Methylalizarin liefert, so mufs das Brom im Brommethyloxyanthrachinon neben dem Hydroxyl stehen, woraus folgt, dafs im Tetrabromphenolphtaleïn die beiden Bromatome in jedem Phenolrest dem Hydroxyl benachbart

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 12, 237.

Digitized by Google

sein müssen. Das diesen Verbindungen zu Grunde liegende Dibromphenol hat daher folgende Constitution:

```
        OH
        C
       / \\
   BrC     CBr
    ||     |
   HC      CH
     \   //
        C
        H
```

und das Dibromoxyanthrachinon:

```
      H            Br
      C            C
    //  \        /  \\
  HC      C-CO-C      COH
  |       ||   ||     |
  HC      C-CO-C      CBr
    \\  /        \  //
      C            C
      H            H
```

Letzteres ist also ein Substitutionsproduct des gelben Oxyanthrachinons.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf Dibromoxyanthrachinon.

Bei dieser Reaction konnte man in erster Linie die Bildung eines Bromdioxyanthrachinons und in zweiter die eines Trioxyanthrachinons erwarten; anstatt dessen wird aber ungebromtes Alizarin gebildet.

Man verfährt am besten so, dafs man Dibromoxyanthrachinon in möglichst wenig verdünntem Alkali löst, die 10 fache Menge einer 50procentigen Natronlauge zusetzt und 2 bis 3 Stunden im Silbertiegel auf 200° erhitzt. Man erhält so eine dunkelviolette Schmelze, aus der nach dem Lösen in Wasser Säuren einen braunen flockigen Niederschlag fällen, dessen Menge 50 pC. des angewendeten Materials beträgt. Zur Reinigung ist das Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig

Digitized by Google

nicht zweckmäfsig, dagegen führt das Behandeln mit Essigsäureanhydrid leicht zum Ziel.

Kocht man das Rohproduct damit und versetzt die dunkelbraune Flüssigkeit mit Alkohol, so scheiden sich nach einigem Stehen dunkelbraune krystallinische Massen ab, welche durch Umkrystallisiren aus Eisessig unter Anwendung von Thierkohle und nochmaliges Umkrystallisiren aus Aceton in rein gelbe Nadeln verwandelt wurden. Die bei 120° getrocknete bromfreie Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,1256 g gaben 0,3064 CO_2 und 0,0424 H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_6O_2(C_2H_3O)_2$	Gefunden
C	66,66	66,53
H	3,67	3,74.

Die so erhaltene Substanz ist also ein Diacetylderivat eines Dioxyanthrachinons und zwar identisch mit dem Diacetylalizarin. Zur Vergleichung des Schmelzpunktes dieser Substanz mit der aus Alizarin gewonnenen wurden beide zuerst aus Eisessig und dann aus Aceton mehrmals umkrystallisirt und der Schmelzpunkt zu gleicher Zeit bestimmt. Der Schmelzpunkt des aus Dibromoxyanthrachinon gewonnenen Körpers war 184°, des aus Alizarin bereiteten 183°. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt der Körper vollständig; es findet dabei aber eine theilweise Spaltung statt, da das Sublimat sich in kalter verdünnter Lauge, allerdings nur zum geringen Theil, mit violetter Farbe löst, während die ursprüngliche Acetylverbindung erst beim Kochen davon angegriffen wird. Das aus der Acetylverbindung dargestellte Alizarin verhält sich wie das gewöhnliche.

München, im Januar 1880.

Laboratorium der kgl. Academie der Wissenschaften.

Digitized by Google

Zur Kenntnifs der Pereirorinde;

von *O. Hesse.*

(Eingelaufen den 8. Februar 1880.)

Unter dem Namen „Pereirin“ wird in Brasilien eine gelbbraune amorphe Substanz als Mittel gegen Fieber angewendet, welche aus der Rinde und angeblich auch aus den Blättern eines Baumes gewonnen wird, dessen botanischer Name nach Peckolt *Geifsospermum Vellosii* ist. Baillon, der neuerdings die Blätter dieses Baumes zu Gesicht bekam, glaubt indefs, dafs die fragliche Rinde, welche Pereirorinde genannt wird, nicht von Geifsospermum Vellosii abstamme, sondern von einer besonderen Geifsospermumspecies, die derselbe *Geifsospermum laeve* nennt. Wie dem auch sein mag, in jedem Falle haben wir es hier mit einer Geifsospermumart und in letzter Beziehung mit einer Apocynee zu thun.

Die Substanz „Pereirin“ nun, welche aus dieser Rinde insbesondere dargestellt wird, hat viel Aehnlichkeit mit einem Extract. Jedoch wird es in Brasilien von den dortigen Aerzten für das aus der fraglichen Rinde von Blanc und Correa dos Santos abgeschiedene Alkaloïd gehalten. In wie weit diese Annahme der brasilianischen Aerzte richtig ist, weifs ich nicht, da ich die nähere Mittheilung dieser beiden Chemiker bis jetzt nicht erlangen konnte und deshalb nicht kenne; ich bin daher auch aufser Stande, ein genaues Urtheil über diese Entdeckung abgeben zu können. Doch glaube ich mich in letzterer Beziehung auf Goos*) verlassen zu können, weil derselbe mit authentischem Material arbeitete und nun angab, dafs er die bezügliche Entdeckung, welche die beiden Chemiker machten,

---

*) Repertorium für Pharmacie 76, 32 (1838).

Digitized by Google

in jeder Weise bestätigen könne. Nach Goos, der das fragliche Alkaloïd Pereirin nannte, ist dasselbe amorph und in Aether und Weingeist leicht löslich. Später beobachtete jedoch Peretti *), dafs aus der weingeistigen oder ätherischen Lösung des Pereirins Körner, wohl Krystallaggregate, erhalten werden, wenn man diese Lösungen verdunsten lasse.

Aus diesen Angaben konnte daher geschlossen werden, dafs die Pereirorinde mehrere Alkaloïde enthalten müsse. Ein hierauf abzielender Vorversuch ergab mir in der That sogleich die Richtigkeit dieser Folgerung.

Man gewinnt diese Alkaloïde, wenn man die zerkleinerte Pereirorinde mit kochendem Weingeist extrahirt, den Weingeist verdunstet und den hierbei bleibenden dunkelbraunen Rückstand nach dem Uebersättigen mit Soda mit vielem Aether ausschüttelt. Der letztere wird dann mit Wasser, das durch Essigsäure angesäuert wurde, geschüttelt und nun der Aether in der Hauptsache abdestillirt. Hierauf wird die essigsaure Lösung, welche dunkelbraun gefärbt ist und sauer reagirt, vom restirenden Aether gesondert und nun mit wenig reinem Aether und überschüssigem Ammoniak geschüttelt, wobei sich ein Alkaloïd, das ich Geifsospermin nenne, krystallinisch und nahezu rein abscheidet. In der ätherischen Lösung bleibt dagegen das Pereirin und anscheinend ein weiteres Alkaloïd gelöst, welch' letzteres sich beim Verdunsten des Aethers in Körnern abscheidet. Das Pereirin bleibt in der zähen Mutterlauge gelöst, welche leicht durch Absaugen von diesen krystallinischen Partieen getrennt werden kann. Wahrscheinlich bestehen diese körnigen Abscheidungen, die in äufserst geringer Menge erhalten werden konnten, und die von Peretti unter den gleichen Umständen erhaltenen aus ein und derselben Substanz.

---

*) Journ. Chim. méd. 26, 162.

Digitized by Google

Geifsospermin.

Das Geifsospermin erhält man in vorbezeichneter Weise fast rein und nahezu der ganzen Menge nach, indem sich nur noch Spuren davon im Aether gelöst befinden, die sich beim Verdunsten der ätherischen Lösung in Krystallen abschieden. Letztere unterscheiden sich durch ihre Form von den oben erwähnten Körnern. Von einer Gewinnung dieser minimalen Reste wurde jedoch abgesehen.

Behufs der Reindarstellung wird nun die Substanz entweder aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, oder sie wird in heifser alkoholischer Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt, worauf beim Erkalten der Lösung das neutrale Geifsosperminsulfat krystallisirt. Das Sulfat wird alsdann in verdünntem heifsen Weingeist gelöst und das Alkaloïd mittelst Ammoniak niedergeschlagen.

Das Geifsospermin bildet kleine weifse Prismen, welche an beiden Enden von Domen begrenzt sind. Es löst sich leicht in heifsem, wenig in kaltem Alkohol und ist nahezu unlöslich in Wasser und Aether. Die alkoholische Lösung reagirt deutlich basisch.

Es löst sich leicht in verdünnten Säuren auf und wird aus diesen Lösungen durch Zufügen eines Ueberschusses von Soda, Kalium- oder Natriumhydroxyd oder Ammoniak wieder gefällt. Der Niederschlag ist anfänglich amorph, wird jedoch bald krystallinisch. Concentrirte Salpetersäure löst es mit purpurrother Farbe auf, welche bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit anhält, allein beim Erhitzen alsbald verschwindet und in Orangegelb übergeht. Reine concentrirte Schwefelsäure löst das Alkaloïd farblos; nach wenigen Secunden färbt sich indefs diese Lösung bläulich, später blau, bis endlich diese Farbe wieder verblafst. Gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure oder eisenoxydhaltige Säure löst die Substanz sogleich

Digitized by Google

mit mehr oder weniger intensiv blauer Farbe, welche ebenfalls mit der Zeit an Intensität nachläfst. Enthält die Säure geringe Mengen von Molybdänsäure, so löst sie nun das Geifsospermin sofort mit dunkelblauer Farbe, die selbst nach 24 Stunden ebenso intensiv ist, wie zu Beginn des Versuchs.

Concentrirte Salzsäure giebt hingegen keine Farbenreaction mit Geifsospermin.

Das Geifsospermin giebt beim Erhitzen mit wenig Natronkalk eine in blafsgelben zarten Blättchen sublimirende Substanz, welche, in Aether leicht löslich, sich mit schön blauer Farbe in molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure löst, farblos dagegen in concentrirter Salpetersäure.

Das krystallisirte Geifsospermin enthält Krystallwasser, welches bei 100° C. entweicht. Dabei färbt sich aber die Substanz gelb. In höherer Temperatur färbt sich das Alkaloïd noch mehr und schmilzt endlich gegen 160°, eine braune Flüssigkeit bildend, die beim Erkalten erstarrt. Es gelang nicht, den Schmelzpunkt des Alkaloïds genau zu bestimmen, da es schon unter 160° eine Umlagerung erleidet, deren Umfang anscheinend von der Dauer des Erhitzens bedingt ist.

Das Geifsospermin ist optisch activ. Für sein Hydrat bei $p = 1{,}5$ in 97 Vpc. Alkohol und $t = 15°$ C. beträgt $(\alpha)_D = -93{,}37°$.

Zur Analyse diente das bei 100° getrocknete Alkaloïd. Davon gaben :

0,2021 g 0,5415 CO_2 und 0,1425 H_2O.
0,2377 g mit Natronkalk erhitzt 0,019757 N.

Diese Resultate führen zur Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2$, welche :

	verlangt		gefunden
C_{19}	228	73,07	73,07
H_{24}	24	7,69	7,83
N_2	28	8,97	8,31
O_2	32	10,27	—
	312	100,00.	

Digitized by Google

Die Bestimmungen des Krystallwassers ergaben für das lufttrockene Alkaloïd von :

I.	0,2189 g bei 100° C.	0,0117	H_2O.
II.	0,2146 „ „ „ „	0,0124	„
III.	0,2500 „ „ „ „	0,0145	„

Demnach ist das krystallisirte Alkaloïd nach der Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$ zusammengesetzt, welche :

	verlangt	gefunden		
		I.	II.	III.
H_2O	5,45	5,39	5,77	5,66.

Das Geifsospermin zeigt in alkoholischer Lösung, wie erwähnt, basische Reaction und kann durch Säuren neutralisirt werden, womit es zum Theil wohl charakterisirte Salze bildet.

Das *Chlorhydrat* ist allerdings amorph. Seine wässerige concentrirte Lösung giebt mit *Platinchlorid* einen anscheinend amorphen, flockigen, blafsgelben Niederschlag, der Wasser chemisch gebunden enthält, welches erst bei 130° C. vollständig entweicht. Alsdann ist dieses Salz nach der Formel $(C_{19}H_{24}N_2O_2, HCl)_2 + PtCl_4$ zusammengesetzt. Es gaben nämlich :

I.	0,3227 g Substanz	0,0608	Pt.
II.	0,2749 „ „	0,0522	„

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pt	19,01	18,84	18,99.

Wenn sich das Platinsalz aus verdünnter Lösung abscheiden kann, so bildet es dann blafsgelbe, concentrisch gruppirte kleine Nadeln.

Mit *Goldchlorid* giebt das Chlorhydrat einen schmutzigbraunen amorphen Niederschlag.

Neutrales oxalsaures Geifsospermin wird erhalten, wenn man die heifse alkoholische Lösung des Geifsospermins genau mit Oxalsäure sättigt. Beim Verdunsten der Lösung resultirt

Digitized by Google

dann das Salz als ein weifses Krystallmehl, das aus mikroskopisch kleinen Nadeln besteht.

Schwefelsaures Geifsospermin, neutrales, wird durch Sättigen der heifsen alkoholischen Lösung des Alkaloïds mit Schwefelsäure erhalten, worauf beim Erkalten der Lösung das Sulfat in sternförmig gruppirten weifsen Nadeln sich abscheidet, leicht löslich in Wasser und heifsem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.

Ich habe mittelst dieses Salzes, das bei 100° getrocknet nach der Formel $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2 . SO_4H_2$ zusammengesetzt ist, die Reactionsgrenzen des Alkaloïds unter verschiedenen Verhältnissen bestimmt. Hierzu diente eine wässerige Lösung des Salzes, welche auf 1000 Gewichtstheile einen Theil Salz enthielt. Von dieser Lösung kamen 0,5 bis 2 ccm zur Anwendung; von dem betreffenden Reagens wurde zunächst je ein Tropfen concentrirter Lösung angewendet. Es gab nun diese Geifsosperminlösung :

Bei 1 : 1000 mit *Ammoniak, Kalium-* oder *Natriumhydroxyd* und endlich *Sodalösung* einen weifsen flockigen Niederschlag in reichlicher Menge, der bald krystallinisch wurde. Bei 1 : 8000 erfolgte nicht sofortige Fällung; allein nach einigen Minuten schieden sich kleine Nadeln des Alkaloïds aus. Bei 1 : 9000 fand überhaupt keine Abscheidung mehr statt.

Quecksilberchlorid gab momentan keine Fällung, nach einiger Zeit schieden sich concentrisch gruppirte weifse Nadeln ab.

Quecksilberjodkalium gab bei 1 : 3000 noch weifse flockige Fällung, bei 1 : 45000 keinen Niederschlag mehr, sondern dann nur Opalescenz.

Jodkalium, sehr schwache Trübung, die sich auf Zusatz von weiteren Mengen von Jodkaliumsolution vermehrte.

Platinchlorid, bei 1 : 3000 sofortige blafsgelbe krystalli-

Digitized by Google

nische Fällung. Bei 1 : 7000 trat die Fällung erst nach einiger Zeit ein und blieb endlich bei 1 : 10000 ganz aus.

Goldchlorid, bei 1 : 3000 starke bräunlich-gelbe Fällung, bei 1 : 9000 äufserst schwache Trübung.

Phosphorwolframsäure : bei 1 : 1000 weifse flockige Fällung, bei 1 : 2000 kaum bemerkbare Trübung. Wird im letzteren Falle etwas Salpetersäure hinzugefügt, so erfolgt ebenfalls flockige Fällung und läfst sich so die Reactionsgrenze bis auf 1 : 20000 hinausschieben.

Kaliumdichromat giebt bei 1 : 2000 starke gelbe flockige Fällung und giebt als Grenze der Reaction 1 : 5000. Im letzteren Falle erfolgt erst nach einigen Minuten eine Trübung. Durch Vermehrung des Kaliumsalzes erzielt man bei verdünnteren Lösungen noch Fällung.

Kaliumpikrat : bei 1 : 2000 kaum wahrnehmbare Fällung. Wird der Zusatz von gesättigter wässeriger Kaliumpikratlösung vervierfacht, so bemerkt man noch bei 1 : 10000 schwache Fällung.

Schwefelcyankalium giebt bei 1 : 1000 weifse flockige Fällung, bei 1 : 1800 äufserst schwache Trübung.

Ferrocyankalium zeigt bei 1 : 1000 keine Reaction, ingleichen *Eisenchlorid*.

Tannin : bei 1 : 1000 schwache Trübung.

Salicylsaures Ammoniak : bei 1 : 1500 schwache flockige Fällung.

Aus dieser Untersuchung ergiebt sich somit das bemerkenswerthe Resultat, dafs das Geifsospermin aus seinen Lösungen am zweckmäfsigsten durch Ammoniak, Natronlauge und dergleichen gefällt werden kann und dafs namentlich im vorliegenden Falle die Empfindlichkeit der Phosphorwolframsäurereaction eine verhältnifsmäfsig sehr geringe ist.

Pereirin.

Dieses Alkaloïd bleibt, wie oben erwähnt, in der äthe-

Digitized by Google

rischen Mutterlauge des Geifsospermins gelöst. Diese läfst man langsam verdunsten, wobei sich aufser Spuren von Geifsospermin, die leicht an der betreffenden Krystallform zu erkennen sind, körnige Massen in geringer Menge abscheiden. Nachdem eine Zunahme dieser festen Massen nicht mehr statthat, wird die zähflüssige Lösung durch Absaugen getrennt und der Aether vollends verdunstet. Der jetzt bleibende Rückstand wird dann in Essigsäure gelöst und zur Entfärbung diese Lösung mit Thierkohle behandelt. Leider schlägt sich hierbei eine erhebliche Menge des Alkaloïds auf die Thierkohle nieder, die als verloren zu betrachten ist. Wenigstens wollte es mir nicht gelingen, aus der Thierkohle das von ihr absorbirte Alkaloïd wieder zu gewinnen. Gleichwohl mufste von diesem unvortheilhaften Verfahren der Entfärbung Gebrauch gemacht werden, da jedes andere bezügliche Verfahren noch ungünstigere Resultate ergab.

Die essigsaure Lösung des Pereirins wird auf solche Weise keineswegs farblos, sondern nur schwach gelb gefärbt erhalten. Sie giebt auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak einen weifsen flockigen amorphen Niederschlag, welcher nach genügendem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen an der Luft ein grauweifses Pulver darstellt. Dieses ist das reine Pereirin.

Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, leicht auch in verdünnten Säuren und wird aus letzteren Lösungen durch überschüssiges Ammoniak, Natrium- oder Kaliumhydroxyd niedergeschlagen. In einem Ueberschufs dieser Fällungsmittel ist es nahezu unlöslich; auch löst es sich äufserst wenig in reinem Wasser.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit violettrother, von concentrirter Salpetersäure mit purpurrother Farbe aufgenommen.

Es sintert bei etwa 118° zusammen, schmilzt jedoch erst gegen 124° C., wobei es eine rothe Masse liefert.

Digitized by Google

Mit Schwefelsäure giebt es, wenn es damit neutralisirt wird, ein amorphes, in Alkohol sich leicht lösendes Salz; ebenso mit Salzsäure. In der wässerigen Lösung des letzteren Salzes entsteht durch Platinchlorid ein gelblich-grauer amorpher Niederschlag.

Dieser Niederschlag, welcher lufttrocken analysirt wurde, ergab von

0,1778 g bei 120° C. 0,0108 H_2O; ferner beim Verbrennen 0,274 CO_2, 0,081 H_2O und 0,0333 Pt.

Zu einer Stickstoffbestimmung reichte leider das Material nicht aus. Nimmt man indefs an, dafs in diesem Salze wie in dem entsprechenden Geifsosperminsalze auf 1 At Pt 4 At. N enthalten sind, so würde sich dann aus den vorliegenden Resultaten die Formel $(C_{19}H_{24}N_2O, HCl)_2 + PtCl_4 + 4 H_2O$ berechnen lassen, welche

	verlangt		gefunden
C_{38}	456	42,36	42,03
H_{50}	50	4,64	5,06
N_4	56	5,21	—
Cl_6	213	19,78	—
Pt	197,4	18,34	18,72
O_2	32	2,98	—
$4 H_2O$	72	6,69	6,07
	1076,4	100,00.	

Für das Alkaloïd selbst würde sich alsdann die Formel $C_{19}H_{24}N_2O$ ergeben und es daher 1 At. Sauerstoff weniger enthalten als das Geifsospermin.

Das Pereirin unterscheidet sich in seiner empirischen Zusammensetzung vom Paricin durch 3 CH_2. Wenn nun gleich zwischen diesen beiden Alkaloïden eine gewisse Aehnlichkeit in ihrem chemischen Verhalten bemerkt werden kann, so gehören doch beide Alkaloïde nicht ein und derselben Reihe von Alkaloïden an, sondern den folgenden Reihen :

Geifsospermin	$C_{19}H_{24}N_2O_2$	Chinamin (Conchinamin u. s. w.);
Pereirin	$C_{19}H_{24}N_2O$	Unbekannt;
Unbekannt	$C_{16}H_{18}N_2O$	Paricin.

Digitized by Google

Notiz über die Carobablätter;

von *Demselben.*

Herrn Prof. Wiggers verdanke ich eine gröfsere Menge Carobablätter, welche derselbe, wie ich früher *) schon anführte, aus Rio de Janeiro zugesandt erhielt und die angeblich die Blätter desjenigen Baumes sein sollten, der die Pereirorinde liefere. Mittlerweile hat sich aber ergeben, dafs diese Blätter von einem ganz anderen Baume abstammen, nämlich von Cybistas antisyphilitica (Martius) syn. Jacaranda procera (Sprengel), mithin von einer Bignoniacee.

In Brasilien stellt man aus diesen Blättern Decocte dar, welche dort, wie man sagt, mit Erfolg gegen Syphilis und andere Krankheiten verwendet werden. Sie dienen ferner zur Bereitung von Rey's Brazil Injection. Auch wird neuerdings in Hamburg aus den Carobablättern ein Extract bereitet, das gleichwie Rey's Präparat die gerühmten Wirkungen der genannten Blätter im hohen Grade besitzen soll.

Da, wie erwähnt, nach Wiggers die Carobablätter in Beziehung zu der Pereirorinde gebracht wurden, so trat zu der Zeit, als ich die Untersuchung dieser Blätter begann, die Frage an mich heran, ob dieselben die Alkaloïde der Pereirorinde enthalten, oder nicht. Das Resultat der betreffenden Untersuchung fiel jedoch verneinend aus, wie ich schon im Neuen Handwörterbuch für Chemie **3**, 347 unter dem Artikel „Geifsospermum“ angeführt habe. Allein meine Untersuchung ergab weiter, dafs die Carobablätter durchaus alkaloïdfrei seien und aufser einer geringen Menge eines Harzes, welches den aromatischen Geschmack derselben zu bedingen scheint,

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 2164.

**) Damals, als ich den genannten Artikel niederschrieb, folgte ich lediglich der bezüglichen Angabe von Wiggers.

Digitized by Google

überhaupt nichts enthalten, was der Erwähnung werth wäre. Der Werth der Carobablätter als Heilmittel dürfte daher wohl weit überschätzt sein.

Bemerkungen über Morphinchlorhydrat;

von *Demselben.*

Bekanntlich löst sich das salzsaure Morphin schwerer in Alkohol als in Wasser; die Löslichkeit in Alkohol nimmt mehr und mehr ab, je stärker der Alkohol wird. Doch kann diese Löslichkeit durch Erwärmung der Flüssigkeit wesentlich gesteigert werden. Nimmt man auf 1 Th. Morphinsalz 20 Th. Alkohol und erwärmt man dieses Gemisch, so erfolgt fast augenblicklich die Auflösung des Salzes, aber eben so rasch tritt eine zweite Erscheinung ein : die Abscheidung einer schweren Krystallmasse. Läfst man die betreffende Lösung erkalten, so scheiden sich aus derselben anfänglich noch weitere Mengen dieser Krystallart ab, bis endlich die ganze Lösung zu einer dichten Masse feiner Krystallnadeln erstarrt. Wird von Neuem erwärmt, so lösen sich die letzteren Krystalle, die leicht als salzsaures Morphin wieder erkannt werden können, auf, während die schweren körnigen Krystalle in der Hauptsache ungelöst zurückbleiben.

Die gleiche Substanz erhält man, wenn man anstatt des gewöhnlichen Alkohols Holzgeist als Lösungsmittel anwendet. Bei Einhaltung des angedeuteten Mengenverhältnisses zwischen Salz und Lösungsmittel wird fast augenblicklich, auch ohne Erwärmen der Masse, eine klare Lösung erhalten, aus welcher sich aber schon nach wenigen Minuten körnige Krystalle abscheiden. Ihre Menge nimmt im Laufe einiger Stunden sehr stark zu. Erwärmt man aber die frisch bereitete Lösung, so bilden sich diese Krystalle sofort fast ihrer ganzen Menge nach; nur ein kleiner Theil davon scheidet sich erst später beim Erkalten der Lösung ab. Da sich aber keine Nadeln beim Erkalten dieser Lösung abscheiden, wie bei Anwendung von Aethylalkohol, so ist in diesem Falle die Reingewinnung der fraglichen schweren Krystalle aufserordentlich leicht. Man hat nämlich nur nöthig, nach etwa 12 Stunden die ausgeschiedenen Krystalle zu sammeln und mit etwas Methylalkohol auszuwaschen.

Digitized by Google

Die fragliche lufttrockene Verbindung giebt, im Exsiccator getrocknet, nur einen minimalen Verlust und ändert dann ihr Gewicht bei 120° nicht mehr; sie ist also wasserfrei. Zur Analyse diente die im Exsiccator getrocknete Substanz. Es gaben

I. 0,2635 g, mittelst Methylalkohol gewonnen, 0,6125 CO_2 und 0,1485 H_2O.
0,4770 g, mittelst Methylalkohol gewonnen, 0,2115 AgCl.
II. 0,3665 g, „ Aethylalkohol „ 0,1595 „

Hieraus ergiebt sich für die vorliegende Verbindung die Formel $C_{17}H_{19}NO_3$, HCl, welche

	verlangt		gefunden	
			I.	II.
C_{17}	204	63,45	63,39	—
H_{20}	20	6,22	6,26	—
N	14	4,35	—	—
O_3	48	14,94	—	—
Cl	35,5	11,04	10,96	10,76
	321,5	100,00.		

Die fragliche Verbindung löst sich sehr schwer in heifsem Alkohol und Holzgeist und krystallisirt daraus beim Erkalten. Sie bildet dann bei gestörter Krystallisation ein glänzendes Krystallpulver, das anscheinend aus Würfeln besteht, in der Ruhe dagegen, namentlich wenn sie sich recht langsam abscheiden kann, kurze vierseitige, dem rhombischen Krystallsystem angehörige Prismen, die in der Regel auf der einen Seite von einem Doma begrenzt sind, auf der anderen Seite von einer rechtwinkelig zur Hauptaxe des Krystalls gestellten Fläche. Ein Theil dieser Verbindung löst sich bei 15° C. in 51 Th. Methylalkohol. Wird diese Substanz in wenig heifsem Wasser gelöst, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung das gewöhnliche Morphinchlorhydrat.

Unsere Verbindung ist also nichts anderes als *wasserfreies* Morphinchlorhydrat. Es bildet sich dasselbe stets unter den angegebenen Bedingungen, mag nun das Morphinsalz aus losen Krystallen bestehen, oder, wie es gegenwärtig deutsche und englische Fabrikanten in den Handel bringen, in würfelförmigen Stücken.

Geschlossen den 27. März 1880.

Digitized by Google

Ueber die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen;

von *Adolf Baeyer.*

Dritte Abhandlung.

Das Orthokresolphtaleïn und seine Derivate;

von *Georg Fraude.*

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um die Geschichte der Phtaleïne durch die Untersuchung der Verbindungen der Phtalsäure mit dem nächst höheren Homologen des Phenols, dem Orthokresol, zu vervollständigen und dadurch einige Fragen bezüglich der Stellungsverhältnisse zu beantworten, welche die Untersuchung des Phenolphtaleïns unerledigt gelassen hatte. Man wird aus dem Folgenden sehen, dafs diese Erwartung nicht getäuscht wurde, indem die Vergleichung des Orthokresolphtaleïns mit dem entsprechenden Anthrachinonabkömmling zu recht interessanten Ergebnissen geführt hat.

Als Ausgangspunkt für die Darstellung des Kresols diente ein aus der Weiler'schen Fabrik stammendes Orthotoluidin, das nochmals nach der Bindschedler'schen *) Methode gereinigt wurde. Das Orthotoluidin wurde nach dem Griefs-schen Verfahren in das entsprechende Phenol übergeführt. Es wurde in salzsaurer Lösung in Portionen von 60 bis 70 g Toluidin gearbeitet. Das Kresol scheidet sich auch ohne Erwärmen nach 1- bis 2 tägigem Stehen ab. Die vom Kresol getrennten Flüssigkeiten werden mit Aether ausgeschüttelt, das zuerst abgeschiedene Kresol zu dem Aetherextract gegeben und nach dem Abdestilliren des Aethers durch mehr-

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 448.


Digitized by Google

malige Destillation gereinigt. Ein Trocknen der Aetherlösung ist bei gröfseren Quantitäten nicht nothwendig.

Es wurde so ein schwach gelblich gefärbtes Product erhalten, das sehr bald zu einer Krystallmasse erstarrte vom Schmelzpunkt 31° und vom Siedepunkt 184 bis 185°. Die daraus dargestellte Benzoylverbindung ist, wie Kekulé *) angegeben, flüssig.

Aus $3^1/_2$ Kilo Rohmaterial wurde ungefähr 1300 g reines Orthokresol erhalten.

Bei der Darstellung des Kresolphtaleïns wurde anfänglich Schwefelsäure angewandt. Es erwies sich jedoch als vortheilhafter, als Condensationsmittel nicht Schwefelsäure, sondern Zinntetrachlorid zu verwenden; 2 Th. Kresol, 3 Th. Phtalsäureanhydrid und 2 Th. Zinntetrachlorid werden im Rundkolben 8 bis 10 Stunden auf 120 bis 125° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die feste cantharidenschimmernde Schmelze zerrieben und durch überhitzten Wasserdampf möglichst von unzersetztem Kresol befreit, alsdann in ziemlich concentrirter Natronlauge gelöst und ohne zu filtriren in verdünnte Salzsäure gegossen. Durch Coliren und Auspressen erhält man ein Rohphtaleïn, das nochmals in verdünnter Natronlauge gelöst wird. Man filtrirt alsdann von dem Ungelösten, welches einer näheren Untersuchung bis jetzt nicht unterzogen ist und wahrscheinlich aus anhydridartigen Producten besteht, ab. Aus dem Filtrat wird durch Eingiefsen in verdünnte Salzsäure das Phtaleïn als amorpher fleischfarbener Niederschlag erhalten, der nach dem Filtriren und Auswaschen in Alkohol gelöst und längere Zeit mit Thierkohle gekocht wird. Die hellgelbe alkoholische Lösung läfst man durch einen zur Spitze ausgezogenen Trichter in sehr viel Wasser fliefsen. Man verwendet am besten grofse Schalen und hält die Spitze des

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 1006.

Digitized by Google

Trichters unter Wasser, unter gleichzeitigem fortwährenden Umrühren. Aus der milchigen Flüssigkeit setzt sich nach mehrtägigem Stehen ein reines Phtaleïn in Krystallkrusten am Boden der Gefäfse ab. Ein durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bereitetes Präparat war schwach fleischroth gefärbt und ergab bei 125 bis 130° getrocknet folgende Zahlen :

I. 0,2413 g Substanz gaben 0,6742 CO_2 und 0,1155 H_2O.
II. 0,2628 g „ „ 0,7337 „ „ 0,1270 „

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{22}	264	76,30	76,20	76,14
H_{18}	18	5,20	5,31	5,33
O_4	64	—	—	—
	346.			

Dem Körper kommt mithin die Formel $C_{22}H_{18}O_4$ und die Constitution :

$$C\begin{cases}-C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}\right.\\-C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}\right.\\\left.\begin{matrix}-C_6H_4CO\\-O\end{matrix}\right\rangle\end{cases}$$

zu.

Der Schmelzpunkt des Orthokresolphtaleïns liegt bei 213 bis 214° (uncorrigirt). Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, schwer in Benzol; von heifsem Wasser wird es etwas gelöst. In den ätzenden Alkalien löst es sich ähnlich dem Phenolphtaleïn mit violetter Farbe, doch hat die Farbe einen mehr bläulichen Stich und ist lichtbeständiger; ein grofser Ueberschufs von Alkali entfärbt.

In alkoholischem Ammoniak löst es sich mit schwach gelblicher Farbe. Aus der orangerothen Lösung in concentrirter Schwefelsäure fällt Wasser unverändertes Phtaleïn.

Die verdünnte alkalische Lösung des Kresolphtaleïns zeigt ein breites Absorptionsband, im Roth beginnend bis Violett; es

Digitized by Google

läfst sich vom Phenolphtaleïn spectroskopisch unterscheiden, da bei letzterem die Absorption in einer Lösung gleicher Intensität erst nach der Linie d beginnt.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt ein breites Band, im Grün beginnend bis Violett. Maximum der Absorption im Grün.

Erwärmt man die Lösung in viel Schwefelsäure längere Zeit auf 160°, so geht die Farbe allmälig in Rothbraun und endlich in ein Dunkelolivengrün über, unter Bildung eines Anthrachinonderivates. Mit concentrirtem wässerigen Ammoniak 6 bis 8 Stunden auf 160° erhitzt bildet sich ein stickstoffhaltiger Körper, der aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure gefällt wird und sich in Natronlauge farblos löst.

Derivate des Orthokresolphtaleïns.

Diacetylorthokresolphtaleïn, $C_{22}H_{16}O_4(C_2H_3O)_2$. — Kocht man das Phtaleïn einige Stunden mit einem Ueberschufs von Essigsäureanhydrid, so erhält man die Acetoverbindung. Man verdünnt mit 5 bis 6 Vol. Alkohol und giefst in dünnem Strahl in Wasser. Die Verbindung scheidet sich als blendend weifse amorphe Masse aus, die durch Filtration getrennt und gut ausgewaschen wird. Zur weiteren Reinigung verreibt man mit sehr verdünntem Ammoniak. Man löst nochmals in Alkohol und verfährt wie oben angegeben. Das Acetylphtaleïn wird längere Zeit im Vacuum getrocknet. Alle Versuche ein krystallisirtes Product zu erhalten waren nutzlos. Der Körper löst sich leicht in Weingeist, Aether, Aceton. Beim Verdunsten der Acetonlösung bleibt ein durchsichtiger klarer Syrup, der nach wochenlangem Stehen unter Wasser zu einer weifsen festen körnigen Masse erstarrt.

Ein mit Wasser aus der alkoholischen Lösung ausgefälltes Präparat längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure ge-

Digitized by Google

trocknet gab bei der Analyse Zahlen, welche unzweifelhaft für ein Diacetylphtaleïn sprechen.

I. 0,2087 g Substanz gaben 0,5523 CO_2 und 0,0940 H_2O.

II. 0,2301 g „ „ 0,6100 „ „ 0,1806 „

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{26}	312	72,55	72,12	72,30
H_{22}	22	5,11	5,00	5,24
O_6	96	—	—	—
	430.			

Ein Monacetyl würde 74,23 pC. C und 5,15 pC. H verlangen.

Das Acetylphtaleïn schmilzt schon bei 73 bis 75°; durch Natronlauge wird es beim Kochen verseift.

Phtaleïn mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr 4 bis 5 Stunden auf 150° erhitzt ergab ein dem obigen völlig gleiches Präparat.

Dibenzoylorthokresolphtaleïn, $C_{22}H_{16}O_4(C_7H_5O)_2$. — Man erhält dasselbe durch mehrstündiges Kochen des Phtaleïns mit überschüssigem Benzoylchlorid. Man giefst die Flüssigkeit in Wasser, kocht das sich ausscheidende feste Product mehrmals mit Wasser aus und läfst alsdann 24 Stunden mit verdünnter Natriumcarbonatlösung stehen. Nach dem Auswaschen und Trocknen löst man in Benzol und kocht einige Zeit mit Thierkohle. Beim langsamen Verdunsten des Benzols an der Luft erhält man die Benzoylverbindung in glänzenden prismatischen Krystallen, die aber beim Trocknen das als Krystallwasser fungirende Benzol verlieren und verwittern. Der Schmelzpunkt liegt bei 195 bis 196°. Bei 120° getrocknet wurden bei der Verbrennung folgende Zahlen erhalten :

I. 0,1942 g Substanz gaben 0,5560 CO_2 und 0,0856 H_2O.

II. 0,2308 g „ „ 0,6588 „ „ 0,1030 „ .

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{36}	432	77,97	78,08	77,84
H_{26}	26	4,69	4,89	4,95
O_6	96	—	—	—
	554.			

Digitized by Google

Einwirkung von Brom auf das Orthokresolphtaleïn.

Bei der Bromirung des Phtaleïns erhält man je nach der Menge des angewandten Broms im wesentlichen zwei Körper, von denen der eine sich in allen seinen Eigenschaften als ein wahres Substitutionsproduct des Phtaleïns zeigt, während der andere einer anderen Klasse von Verbindungen angehört.

Dibromorthokresolphtaleïn, $C_{22}H_{16}Br_2O_4$. — Man löst 1 Th. Phtaleïn in 10 Th. Alkohol und tröpfelt allmälig 1 Th. Brom hinzu. Nach einigen Tagen wird der sich ausscheidende Krystallbrei in Wasser vertheilt und durch mehrstündiges Einleiten von Wasserdampf von überschüssigem Brom und geringen Mengen des als secundäres Zersetzungsproduct auftretenden Bromkresols befreit. Man löst in Alkohol und reinigt durch mehrmaliges Umkrystallisiren. Der in Alkohol schwerlöslichste Theil ist Dibromphtaleïn. Ein durch sechsmaliges Umkrystallisiren gereinigtes Product ergab bei der Analyse folgende Werthe :

I. 0,2290 g Substanz gaben 0,4373 CO_2 und 0,0703 H_2O.

II. 0,2219 g „ „ 0,1670 AgBr.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{22}	264	52,37	52,08	—
H_{16}	16	3,17	3,40	—
Br_2	160	31,78	—	32,02
O_4	64	—	—	—
	504.			

Wie aus den folgenden Analysen hervorgeht, nimmt durch fortgesetzte Krystallisation der Kohlenstoffgehalt zu, der Bromgehalt ab.

Es verlangen :

	C	Br
Monobromphtaleïn	62,1	18,8
Tribromphtaleïn	45,3	41,1
Tetrabromphtaleïn	39,7	48,3.

Digitized by Google

Gefunden wurden :

Krystallisation	C	H	Br
I.	50,49	3,34	34,58
II.	50,81	3,48	34,54
III.	51,06	3,34	33,57
IV.	51,09	3,32	33,52.

Das Dibromphtaleïn schmilzt bei 255°; es löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit blauer Farbe; die Lösung in starker überschüssiger Lauge wird bald entfärbt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rosarother Farbe gelöst. Eine concentrirtere Lösung in Schwefelsäure zeigt ein totales Absorptionsband von der d-Linie an bis in Violett, bei einer schwächeren Lösung bis Blau; in alkalischer Lösung ein Band von Mitte Roth bis Ende Grün. Ein Tropfen concentrirter Salpetersäure bewirkt in der Schwefelsäurelösung eine bedeutende charakteristische Aenderung der Farbe, die zuletzt in ein Dunkelpurpurroth übergeht. Erwärmt man das Dibromphtaleïn mit überschüssiger Schwefelsäure einige Zeit auf 150°, so geht die Farbe in Gelb über unter Bildung eines Oxyanthrachinons. Das in Natronlauge gelöste Bromphtaleïn wird beim Kochen mit Zinkstaub reducirt; das gebildete Bromphtalin giebt mit concentrirter Schwefelsäure die Phtalidinreaction.

Einen vom Bromphtaleïn völlig verschiedenen Körper erhält man, wie Anfangs erwähnt, wenn man einen grofsen Ueberschufs von Brom auf Phtaleïn wirken läfst. Zu 1 Th. in 10 Th. Alkohol gelöstem Phtaleïn wird allmälig ein Gemenge von 6 Th. Brom und 6 Th. Eisessig gebracht. Man läfst einige Tage stehen und prüft, ob sich die ausgeschiedenen Krystalle farblos in verdünnter Lauge lösen; andernfalls giebt man noch etwas von der Brommischung hinzu. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird darauf abfiltrirt, ausgesaugt und mit Aether gewaschen. In der Mutterlauge finden sich beträchtliche Mengen von Bromkresol, welche durch überhitzten Wasser-

Digitized by Google

dampf isolirt werden können. Die fast weifse krystallinische Masse wird in heifsem Alkohol gelöst und mit heifsem Wasser verdünnt. Beim Erkalten scheiden sich kleine glänzende, zu Büscheln vereinigte Krystalle aus.

Die Analyse eines bei 120° getrockneten Präparats ergab folgende Zahlen, welche einem Körper von der Zusammensetzung $C_{15}H_{11}BrO_4$ entsprechen.

I. 0,2001 g Substanz gaben 0,3933 CO_2 und 0,0650 H_2O.
II. 0,2032 g „ „ 0,4003 „ „ 0,0665 „
III. 0,2429 g „ „ 0,1348 AgBr.
IV. 0,2680 g „ „ 0,1510 „

	Berechnet für $C_{15}H_{11}BrO_4$		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C	180	53,73	53,60	53,70	—	—
H	11	3,28	3,60	3,63	—	—
Br	80	23,88	—	—	23,61	23,96
O	64	—	—	—	—	—
	335.					

A. Baeyer hat in der ersten Abhandlung *) nachgewiesen, dafs durch Einwirkung von schmelzendem Natriumhydrat auf Fluoresceïn aus demselben ein Molecul Resorcin nach dem anderen abgespalten werden kann.

Es unterliegt demnach wohl kaum einem Zweifel, dafs in diesem Falle durch das Brom eine ganz ähnliche Spaltung bewirkt wird, wie durch das schmelzende Alkali. Der Körper wäre demnach als ein einfach-gebromtes Monoorthokresolphtaleïn anzusprechen. Alle Reactionen bestätigen diefs. Schmilzt man den Körper mit Resorcin oder Pyrogallol zusammen, so erhält man Verbindungen, die sich in Natronlauge mit dunkelrother Farbe lösen, durch Zinkstaub in der Wärme reducirt werden und die Phtalidinreaction geben; es liegen hier zweifellos die gemischten Phtaleïne vor.

*) Diese Annalen 183, 23.

Digitized by Google

Der Schmelzpunkt liegt bei 228°. Die Substanz ist löslich in Alkohol, schwerer löslich in Aether. Von verdünnten Laugen wird sie völlig farblos gelöst. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure besitzt eine rein gelbe Farbe und zeigt ein Absorptionsband von Mitte Grün bis Violett. Beim Erwärmen auf 150° bildet sich ein Anthrachinonderivat, die Farbe geht in ein gesättigtes Dunkelgelb über. Der Uebergang erfolgt bedeutend leichter als beim Dibromphtaleïn. Ein Tropfen concentrirter Salpetersäure zur Schwefelsäurelösung gebracht macht die Farbe nur heller. Zur weiteren Bestätigung der Constitution wurde das Barytsalz dargestellt und die Wirkung des Phosphorpentachlorids studirt.

Das Barytsalz erhält man, wenn man den Körper in überschüssigem Barytwasser löst und den Baryt mit Kohlensäure ausfällt. Beim Verdampfen des Filtrats erhält man kleine gelb gefärbte Krystalle, die durch Umkrystallisiren gereinigt und bei 115° getrocknet folgende Zahlen gaben.

0,2690 g Substanz gaben 0,1326 $BaSO_4$.

Die Formel $C_{15}H_9BaBrO_4$

	verlangt	gefunden
Ba	29,15	28,98.

Der Körper ist demnach eine zweibasische Säure. Was seine Constitution betrifft, so ist die einfachste Annahme, dafs er ein gebromtes Kresolphtaleïn vorstellt, in welchem ein Kresolrest durch OH ersetzt wurde. Man kommt dann zu folgender Formel :

$$\begin{array}{l} -C_6H_2Br\begin{array}{l}-CH_3\\-OH\end{array} \\ C\begin{array}{l}-C_6H_4CO\\-O\end{array}\!\!\Big\rangle \\ -OH \end{array}$$

welche durch eine geringfügige Umlagerung in :

$$\begin{array}{l} -C_6H_2Br\begin{array}{l}-CH_3\\-OH\end{array} \\ C-C_6H_4COOH \\ =O \end{array}$$

Digitized by Google

übergeht. Das ganze Verhalten spricht nämlich dafür, dafs der Körper nichts anderes ist als ein Substitutionsproduct der Orthobenzoylbenzoësäure :

$$C\begin{matrix}-C_6H_5\\-C_6H_4CO_2H.\\=O\end{matrix}$$

Die Leichtigkeit der Bildung eines Anthrachinonderivates stimmt hiermit vollständig überein.

Bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids wird sowohl das Hydroxyl der Carboxylgruppe wie das des Phenols durch Chlor ersetzt. Die Einwirkung des Phosphorchlorids beginnt schon bei 70°. Es wurden 3 g des Monophtaleïns mit 5 g Phosphorpentachlorid verrieben und 2 Stunden auf 120° erhitzt. Man überschüttet alsdann mit wasserfreiem Aether und giefst die Aetherlösung in Wasser. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein Oel, welches unter Wasser zu einem festen weifsen Körper erstarrt. Das Oel, welches das Säurechlorid ist, konnte in reinem Zustande nicht erhalten werden; es löst sich unter Kohlensäureentwickelung in Natriumcarbonat; bei höherer Temperatur zersetzt es sich. Der beim Stehen mit Wasser sich bildende Körper verschmiert sich mit den meisten Lösungsmitteln. Er krystallisirt jedoch aus Essigsäure bei langsamem Verdunsten bei einer Temperatur von 60 bis 70° in kleinen weifsen undurchsichtigen Krystallen. Die Verbrennung der bei 115° getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen :

0,2315 g Substanz gaben 0,4258 CO_2 und 0,0629 H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_3BrCl$	Gefunden
C	50,91	50,16
H	2,82	3,01.

Der Körper ist demnach das Brommonokresolphtaleïnchlorid :

Digitized by Google

$$
\begin{array}{l} -C_6H_2BrClCH_3 \\ C-C_6H_4COOH \\ =O \end{array} .
$$

Er löst sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Essigsäure und schmilzt bei 208 bis 210°.

Dinitroorthokresolphtaleïn.

Löst man Phtaleïn in der 80- bis 100 fachen Menge concentrirter Schwefelsäure und giebt dann tropfenweise concentrirte Salpetersäure hinzu, so geht die dunkel orangerothe Farbe plötzlich in gelb über. Man giefst alsdann in viel Wasser; es scheiden sich gelbe Flocken ab, die nach dem Auswaschen mit Wasser und mehrmaligem Umkrystallisiren kleine rein gelb gefärbte, gut ausgebildete Krystalle geben. Eine Stickstoffbestimmung des bei 105° getrockneten Körpers ergab folgende Werthe.

0,1965 g Substanz gaben 12,5 cc N bei 19° und 724 mm Barometerstand (bei 16°) = 0,013626 g N.

Ein Dinitrophtaleïn verlangt 6,4 pC., gefunden wurden 6,9 pC.

Das Dinitrophtaleïn schmilzt bei 240°; in Natronlauge löst es sich mit rothbrauner Farbe. Kocht man das Dinitrophtaleïn einige Zeit mit Natriumsulfhydrat, so wird es reducirt, die Flüssigkeit nimmt eine tief indigblaue Farbe an; neutralisirt man mit Salzsäure und verdampft zur Trockne, so läfst sich das salzsaure Amidophtaleïn mit Alkohol extrahiren.

Das Dinitrophtaleïn kann auch in der Lösung in Eisessig reducirt werden, wenn man mit Zinkstaub kocht. Die Untersuchung des Amidophtaleïns wurde nicht fortgeführt.

Methyloxyanthrachinon, $C_{15}H_{10}O_3$.

2 Th. Kresol, 3 Th. Phtalsäureanhydrid und 100 Th. concentrirte Schwefelsäure werden sehr allmälig auf 160° erhitzt und einige Zeit bei dieser Temperatur erhalten. Gewöhnlich

Digitized by Google

wurden zu dieser Operation 2 Tage gebraucht. Die tief dunkel gefärbte Lösung wird in Wasser gegossen und die sich ausscheidenden Flocken abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Aether geschüttelt; wegen der eigenthümlichen emulsionsähnlichen Beschaffenheit, welche die unteren Aetherschichten annehmen ist die Trennung mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Die Flocken werden mit Aether ausgekocht und aus den vereinten Aetherextracten nach dem Abdestilliren des Aethers ein mit Phtalsäure verunreinigtes Rohproduct erhalten. Dasselbe wird in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Nach längerem Stehen werden die sich ausscheidenden gelben Flocken abfiltrirt und die Reinigung mit Natronlauge wiederholt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man ein reines Product. Ein sehr schönes Präparat erhält man aus letzterem durch Sublimation. Es wurde so verfahren, dafs der Boden eines kleinen weiten Becherglases mit der Substanz bedeckt wurde; dann wurde ein mit niedrigen Füfsen versehener Glasdreifufs eingesetzt, auf dem eine die Wände berührende Filtrirpapierscheibe ruhte. Am oberen Rande des Glases befand sich eine gleiche mit einem Trichter bedeckte Scheibe. Durch den Trichterhals wird eine Glasröhre durch die Filterscheiben hindurch bis fast zum Boden des Gefäfses geführt, auf dem Sandbade das Glas stark und rasch mit einem Dreibrenner erhitzt und während des Erhitzens ein starker Kohlensäurestrom durch die Röhre geleitet. Das Methyloxyanthrachinon findet sich in goldgelben Blättchen, die je nach der Temperatur ein helleres oder dunkleres Gelb von fettigem Glanz zeigen, zwischen der ersten und zweiten Scheibe und im Inneren der Trichterwandung. Bei nicht genügend gereinigten Präparaten treten bei der Sublimation die charakteristischen Nadeln des Phtalsäureanhydrids auf und können selbst sehr kleine Mengen dabei erkannt werden. Der Körper verbrennt sehr gut im offenen Rohr und wurden bei der Ana-

Digitized by Google

lyse folgende Werthe erhalten, die mit der Formel des Methyloxanthrachinons $C_{15}H_{10}O_3$ übereinstimmen.

I. 0,1401 g Substanz gaben 0,3880 CO_2 und 0,0581 H_2O.

II. 0,1513 g Substanz gaben 0,4189 CO_2 und 0,0587 H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	75,63	75,53	75,57
H	4,20	4,60	4,31.

Der Schmelzpunkt läfst sich nicht genau bestimmen. In der Capillare fängt bei 182° die Substanz an zu erweichen, doch erst bei einer Temperatur von 260 bis 262° wird sie völlig flüssig unter theilweiser Zersetzung.

Das Methyloxyanthrachinon löst sich mit dunkelrothbrauner Farbe in ätzenden Alkalien und in Baryt- und Kalkwasser ohne damit Lacke zu geben. Es ist also dem gewöhnlichen Oxyanthrachinon zu vergleichen. Das spectroskopische Verhalten in der Schwefelsäure- und in der Alkalilösung zeigt keine bemerkenswerthen Unterschiede vom gewöhnlichen Oxyanthrachinon. Der Körper löst sich leicht in Aether, Alkohol, Eisessig.

Man kann nun auch das Methyloxyanthrachinon aus dem Kresolphtaleïn darstellen. Es wurden angewendet 2 Th. Phtaleïn, 1 Th. Phtalsäureanhydrid und 100 Th. concentrirte Schwefelsäure und im Uebrigen wie oben verfahren. Die Ausbeute ist jedoch in beiden Fällen nichts weniger als die theoretische.

Brommethyloxyanthrachinon, $C_{15}H_9BrO_3$.

4 Th. Dibromkresolphtaleïn, 1 Th. Phtalsäureanhydrid, 200 Th. Schwefelsäure werden 5 bis 6 Stunden auf 150° erhitzt. Die Flüssigkeit wird in Wasser gegossen und im Uebrigen verfahren wie es bei der Darstellung des Methyloxyanthrachinons angegeben. Man erhält so kleine gelbe Krystallnadeln, die bei 205° schmelzen. Der Körper zeigt in seinem Ver-

Digitized by Google

halten zu Lösungsmitteln die gröfsten Aehnlichkeiten mit dem nicht gebromten Oxyanthrachinon. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

I. 0,2073 g gaben 0,1216 AgBr.

II. 0,2132 g gaben 0,1248 AgBr.

	Berechnet für $C_{15}H_9BrO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
Br	25,23	24,95	24,90.

Methylalizarin, $C_{15}H_{10}O_4$.

Erhitzt man das Methyloxyanthrachinon mit ganz concentrirter Kalilauge, so wird die Flüssigkeit violett, eine totale Umwandlung erfolgt jedoch erst bei einer Temperatur von circa 200° bei längerer Einwirkung. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, durch Salzsäure fällt ein unreines Alizarin in rostfarbenen Flocken aus, welche abfiltrirt und mit Aether extrahirt werden. Nach dem Abdestilliren des Aethers erhält man aus diesem Alizarin durch Sublimation einen reinen Körper in glänzenden dunkelorangegelben Nadeln bis zu 1 cm Länge. Mit fast noch gröfserer Leichtigkeit bildet sich das Methylalizarin aus dem Monobrommethyloxyanthrachinon; auch die Flocken, welche von Aether bei der Darstellung des Oxyanthrachinons und Bromoxyanthrachinons nicht gelöst werden, geben beim Schmelzen mit Kali Alizarin. Das Methylalizarin gab bei der Verbrennung folgende Werthe, entsprechend der Formel $C_{15}H_{10}O_4$.

0,0680 g Substanz gaben 0,1756 CO_2 und 0,0239 H_2O.

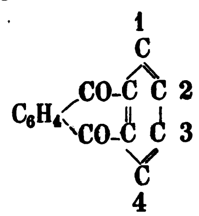
	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_4$	Gefunden
C	70,87	70,42
H	3,90	3,90.

Der Schmelzpunkt liegt bei 250 bis 252°; die Bestimmung desselben ist mit Schwierigkeiten verknüpft, da der Körper, wenn man wie gewöhnlich operirt, vorher sublimirt. Herr

Digitized by Google

Otto Fischer, der zuerst Methylalizarin darstellte *), hatte die Freundlichkeit, die Beobachtungen mit mir gemeinschaftlich anzustellen und wurde die Schwefelsäure wie das Thermometer erst auf circa 240° vorgewärmt, ehe die Capillare eingeführt wurde. Das Methylalizarin zeigt alle schon von O. Fischer beschriebenen Eigenschaften und kann als damit identisch angesehen werden. Die Synthese des Methylalizarins aus dem Methyloxyanthrachinon einerseits und dem Monobrommethyloxyanthrachinon andererseits erlaubt nun bestimmte Schlüsse zu ziehen über die Stellung der einzelnen Gruppen in dem einen Ring der Anthrachinonderivate, in zweiter Linie über das Phtaleïn selbst.

Bezeichnet man die Stellungen in dem einen Benzolring des Anthrachinons folgendermafsen :



so ist nach Baeyer im gelben Oxyanthrachinon die Stelle 2, im Alizarin 1 und 2 besetzt. Da das Methyloxyanthrachinon sich ganz wie der erstere Körper verhält und beim Schmelzen ein Methylalizarin liefert, so mufs es OH : CH_3 = 2 : 3 und das Methylalizarin OH : OH : CH_3 = 1 : 2 : 3 constituirt sein. Da das Monobrommethyloxyanthrachinon ferner sehr leicht in der Kalischmelze Alizarin liefert, so ist es aller Wahrscheinlichkeit nach folgendermafsen zusammengesetzt : Br : OH : CH_3 = 1 : 2 : 3.

Hieraus geht hervor, dafs im gebromten Orthokresolphtaleïn diese drei Gruppen ebenfalls benachbarte Stellungen

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 676.

Digitized by Google

einnehmen. Nimmt man nun an, dafs im Orthokresolphtaleïn die Hydroxylgruppe ebenso wie im Phenolphtaleïn die Parastellung gegenüber der Anheftungsstelle einnimmt und bezeichnet die letztere mit 1, so ist die Formel des Monobromorthokresolphtaleïns folgende :

$$C\begin{cases}-C_6H_2Br.OH.CH_3\\-C_6H_2Br.OH.CH_3\\-C_6H_4CO\\-O\end{cases}\!\!\!\!> \quad Br : OH : CH_3 = 3 : 4 : 5.$$

Endlich erlauben diese Verhältnisse auch einen Schlufs auf die Constitution des Tetrabromphenolphtaleïns zu ziehen. Da das Phtaleïn des Phenols für jedes Phenol 2 Brom, das des Kresols aber nur 1 Brom aufnimmt, so ist wahrscheinlich, dafs das Methyl gerade an der Stelle steht, wo im Phenolphtaleïn das zweite Bromatom eintritt. Dadurch erhält man folgende Formel für das Tetrabromphenolphtaleïn :

$$C\begin{cases}-C_6H_2BrOHBr\\-C_6H_2BrOHBr\\-C_6H_4CO\\-O\end{cases}\!\!\!\!> \quad Br : OH : Br = 3 : 4 : 5.$$

Phtalin des Orthokresols, $C_{22}H_{20}O_4$.

Kocht man eine stark alkalische Lösung des Phtaleïns einige Stunden mit Zinkstaub, so wird das Phtaleïn reducirt. Die Entfärbung der violetten Lösung tritt schon sehr bald ein, man erhält aber durch das längere Kochen ein beständigeres Präparat. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit giefst man in verdünnte Salzsäure. Das ausgeschiedene Phtalin wird in heifsem Alkohol gelöst und abfiltrirt. Die alkoholische Lösung wird nun in viel Wasser gegossen. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich der gröfste Theil des Phtalins in weifsen Flocken ab, die nach der Filtration wiederum in wenig heifsem Alkohol gelöst werden. Man giebt zu der in einer conischen Kochflasche befindlichen warmen Lösung ein gleiches Volum heifsen

Digitized by Google

Wassers und verkorkt. Beim Erkalten scheidet sich das Phtalin in Krystallbüscheln ab, die aus concentrisch gruppirten kleinen Nadeln bestehen. Dampft man die Flüssigkeit, aus der sich das Phtalin flockig abgeschieden, ein, so scheidet sich der gelöst gebliebene Theil in Schleiern an der Oberfläche der verdampfenden Flüssigkeit ab. Die Analyse eines bei 105° getrockneten Präparates ergab folgende Zahlen :

I. 0,1818 g Substanz gaben 0,5037 CO_2 und 0,0735 H_2O.

II. 0,2250 g Substanz gaben 0,6105 CO_2 und 0,1280 H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	75,86	75,26	75,21
H	5,74	6,19	6,01.

Der Kohlenstoffgehalt ist also 0,6 pC. niedriger gefunden worden, als die Formel $C_{22}H_{20}O_4$ verlangt, indessen kann diefs doch keinen Zweifel in Bezug auf die Richtigkeit derselben erwecken, da es auch beim Phtalin des Phenols sehr schwer war stimmende Zahlen zu erhalten und das Verhalten beider Substanzen vollständig entsprechend ist. Die Constitution des Phtalins wird durch folgende Formel ausgedrückt :

$$C\begin{cases}-C_6H_3CH_3OH\\-C_6H_3CH_3OH\\-C_6H_4CO_2H\\-H\end{cases}$$

Das Phtalin schmilzt bei 217 bis 218° C., bei längerem Liegen an der Luft wird es zu Phtaleïn reoxydirt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothgelber Farbe unter Bildung von Phtalidin, ein Tropfen concentrirte Salpetersäure verursacht eine bemerkenswerthe Veränderung der Farbe; dieselbe geht in ein tiefes Dunkelgrün über.

Diacetylorthokresolphtalin, $C_{22}H_{18}O_4(C_2H_3O)_2$.

Kocht man Phtalin mit geringem Ueberschufs von Essigsäureanhydrid 2 bis 3 Stunden, so erhält man eine dunkel gefärbte Flüssigkeit, die mit wenig Alkohol verdünnt in Wasser

Digitized by Google

gegossen wird. Man extrahirt aus dieser Flüssigkeit mit Aether und läfst den Aether in Krystallisationsschalen über Wasser bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Auf der Oberfläche des Wassers scheidet sich das Acetylphtalin in unreinem Zustande ab. Man filtrirt, löst in Aceton und kocht die Acetonlösung mit Thierkohle; nach dem Filtriren und Verdunsten des Acetons erhält man ein weifses krystallinisches Pulver, das durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Aceton rein erhalten wird. Eine Analyse der bei 105° getrockneten Substanz gab folgende Werthe :

0,1201 g Substanz gaben 0,3175 CO_2 und 0,0631 H_2O.

	Berechnet für $C_{26}H_{24}O_6$	Gefunden
C	72,22	72,10
H	5,55	5,83.

Das Acetylphtalin löst sich farblos in Natronlauge, bei längerem Kochen wird es in Phtaleïn verwandelt. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in Phtalidin. Es schmilzt bei 138 bis 140°.

Dibromorthokresolphtalin, $C_{22}H_{18}Br_2O_4$.

Man erhält dasselbe aus dem Dibromphtaleïn durch Reduction mit Zinkstaub in alkalischer Lösung, Ausfällen mit Salzsäure und Extrahiren mit Aether. Man giebt zur Aetherlösung Weingeist und Wasser und läfst allmälig verdunsten. Das Bromphtalin scheidet sich in lockeren Krystallhäutchen ab. Es wurde ebenfalls erhalten durch directes Bromiren des Phtalins. Man löst 1 Th. in 10 Th. Alkohol und giebt 1 Th. Brom allmälig hinzu. Man giefst in Wasser, filtrirt, wäscht mit Aether und reinigt durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol.

Bei der Analyse eines bei 110° getrockneten Präparats wurden folgende Zahlen erhalten :

I. 0,2113 g Substanz gaben 0,4021 CO_2 und 0,0712 H_2O.

Digitized by Google

II. 0,1917 g Substanz gaben 0,1426 AgBr.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}Br_2O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	52,16	51,90	—
H	3,55	3,74	—
Br	31,62	—	31,64.

Das Bromphtalin schmilzt bei 236° und löst sich farblos in Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure führt es in Bromphtalidin über.

Phtalidin- und Phtalideïnverbindungen des Orthokresols.

Durch Zusammenreiben des Phenolphtalins mit concentrirter Schwefelsäure erhält man das Phtalidin. Die Lösung wird in Wasser gegossen, wobei sich dasselbe in grünlich-gelben amorphen Massen ausscheidet. Es löst sich in Aether und zeigt die Lösung die schöne grüne Fluorescenz. Von ätzenden Alkalien wird das Phtalidin mit rothbrauner Farbe gelöst. Läfst man die alkalische Lösung einige Wochen an der Luft stehen, so wird das Phtalidin in Phtalideïn übergeführt. Ebenso wird es nach den von A. Baeyer für das Phenolphtaleïn gegebenen Vorschriften in saurer Lösung durch Braunstein und Schwefelsäure, in alkalischer Lösung durch mangansaures Kalium in Phtalideïn verwandelt. Säuren scheiden aus der alkalischen Lösung das Phtalideïn in rostfarbenen Flocken aus, die mit Aether aufgenommen werden. Es konnte in reinem Zustande bis jetzt nicht erhalten werden und wurde daher von einer Analyse Abstand genommen. Die geringsten Spuren färben concentrirte Schwefelsäure intensiv violett. Die Lösung zeigt ein Absorptionsband im Roth und zwei im Grün und ist die Lage der Linien wenig von der des Phenolphtalideïns verschieden. Bringt man etwas Orthokresol zu der Schwefelsäurelösung, so verändert sich die Farbe in Rothgelb; Wasser fällt einen rothgelben Farbstoff.

Wie aus diesen Untersuchungen hervorgeht, zeigt das

Digitized by Google

Orthokresolphtaleïn in seinem ganzen Verhalten die gröfste Aehnlichkeit mit dem Phenolphtaleïn und unterscheidet sich wesentlich nur dadurch von letzterem, dafs es nicht Tetra-, sondern Disubstitutionsproducte liefert.

München, im Januar 1880.

Laboratorium der kgl. Academie der Wissenschaften.

Ueber Derivate der Myristinsäure;

von *F. Masino* *).

(Eingelaufen den 5. Januar 1880.)

Im Jahre 1841 hat L. Playfair in Liebig's Laboratorium aus der Muscatbutter das Myristin abgeschieden und daraus eine bei 49° schmelzende Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, abgeschieden. Der Schmelzpunkt der Säure ist später, zuerst von Heintz und weiterhin durch andere Forscher genauer zu 53,5 bis 54° bestimmt worden. Für Myristin ist der von Playfair angegebene Schmelzpunkt 31° in die gesammte chemische Literatur übergegangen. Vergleicht man nun für die Fettsäuren C_{12}, C_{14}, C_{16} und C_{18} die in der Literatur vorliegenden Schmelzpunkte mit denjenigen ihrer dreisäurigen Glyceride :

Laurinsäure	43°	Laurostearin	45°
Myristinsäure	53,5°	Myristin	31° ?
Palmitinsäure	62°	Palmitin	61°
Stearinsäure	69°	Stearin	66°,

so ergiebt sich für Myristin sowohl im Vergleich zur Myristinsäure als auch im Vergleich zu den homologen Glyceriden

---

*) Aus dessen der naturwissenschaftlichen Facultät in Turin vorgelegter Inauguraldissertation.

Digitized by Google

eine bedeutende und nicht erklärbare Abweichung. Ich habe deshalb auf Prof. Hugo Schiff's Veranlassung das Myristin rein darzustellen gesucht und seinen Schmelzpunkt genauer bestimmt.

Die im Handel vorkommende Muscatbutter ist, wie ich mich durch darauf bezügliche Versuche leicht überzeugen konnte, ein sehr unreines, durch andere Fette verfälschtes Präparat. Ich habe deshalb das Myristin direct aus den gepulverten Muscatnüssen ausgezogen. Steinkohlenbenzol und Petroleumäther zeigten sich hierzu weniger geeignet, da das Myristin darin verhältnifsmäfsig weniger löslich ist und beide Lösungsmittel noch einen gelben Farbstoff ausziehen, der dem Product hartnäckig anhaftet. Recht gute Resultate ergab zwei- bis dreistündiges Auskochen mit Aether in einem mit hohem gutgekühlten Rückflufskühler versehenen Kolben. Man filtrirt durch Leinwand rasch ab und erhält beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von farblosem Myristin. Die abgeprefste Masse wird zur völligen Reinigung aus Aether umkrystallisirt und dann in der Form von blendend weifsen Blättern erhalten, welche constant bei 55° schmelzen. Wurde die Masse mittelst Aether in verschiedene Fractionen zerlegt, so zeigte jede derselben wieder den Schmelzpunkt von 55°. Die aus diesen Fractionen dargestellte Myristinsäure schmilzt constant bei 53 bis 54°.

Ein aus einem älteren und wahrscheinlich unverfälschten Präparat von Muscatbutter vor längerer Zeit von Prof. Schiff selbst dargestelltes Myristin ist mir von demselben zur Verfügung gestellt worden. Nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist schmolz dieses Präparat bei 53°, aber die daraus erhaltene Myristinsäure wiederum bei 53 bis 54°. Hiermit verschwindet also die in der Angabe von Playfair (31°) enthaltene Abweichung. Für die Fettsäuren mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen ergiebt sich, dafs die an Kohlenstoff

Digitized by Google

ärmeren Glieder niedriger schmelzen als ihre dreisäurigen Glyceride, dafs aber die Schmelzpunktscurve der Fettsäuren rascher ansteigt als diejenige ihrer Glyceride, so dafs die Curven sich zwischen C_{14} und C_{16} scheiden und dann die Säuren einen höheren Schmelzpunkt zeigen als ihre Glyceride.

Es ist früher von Overbeck das Myriston und von Chiozza und Malerba das Benzomyristinanhydrid dargestellt worden. Sonst sind die Derivate der Myristinsäure wenig studirt. Im Besitz des Materials habe ich einige dieser Derivate dargestellt und beschreibe dieselbe im Nachfolgenden.

Myristamid.

Myristin wurde mehrere Tage lang mit weingeistigem Ammoniak in geschlossenem Rohr im Wasserbade erhitzt. Die ausgeschiedenen fast farblosen Krystalle wurden abgeprefst und mehrmals aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Man erhält glänzende weifse Schuppen, welche bei 102° schmelzen und in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich sind.

Bei der Stickstoffbestimmung mittelst Natronkalk sättigten 0,7635 g Substanz 16,7 ccm $^{1}/_{5}$-Normalschwefelsäure (1 ccm = 0,0028 g Stickstoff), entsprechend 0,0467 g Stickstoff.

Für die Formel $C_{14}H_{27}O.NH_2$ ergiebt sich:

	berechnet	gefunden
Stickstoff	6,16	6,12.

Myristanilid.

Myristinsäure wurde mit überschüssigem Anilin mehrere Tage am Rückflufskühler im Kochen erhalten. Beim Erkalten gesteht das Ganze zu einer harzigen Masse, deren heifse weingeistige Lösung beim Abkühlen Krystalle absetzt. Letztere werden durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Entfärben durch Kohle gereinigt. Man erhält schliefslich lange dünne farblose seideglänzende Nadeln, welche bei 84° schmel-

Digitized by Google

zen und in Aether, Benzol und Chloroform sehr löslich sind. Die Stickstoffbestimmung mittelst Natronkalk und titrirter Schwefelsäure ergab wegen des Auftretens von organischen Basen keine befriedigenden Resultate, wohl aber die Bestimmung nach dem Volum.

Angewandte Substanz	0,7883 g
Stickstoff bei 15° und 737 mm .	34 ccm
Wasserdampftension	12,6 mm
Daraus Stickstoff	0,0385 g
In 100 Theilen	4,88
$C_{14}H_{27}O . NH . C_6H_5$ verlangt . .	4,62 pC.

Myristolsäure.

Brom wirkt in der Kälte gar nicht und selbst bei 120° kaum auf Myristinsäure ein.

Läfst man im directen Sonnenlicht Chlorgas durch auf 100° erwärmte geschmolzene Myristinsäure streichen, so entwickelt sich reichlich Salzsäure und es bildet sich ein Chlorsubstitutionsproduct. Als die Masse nach Austreiben der Salzsäure durch trockene Luft die für den Eintritt von einem Chloratom berechnete Gewichtszunahme zeigte, liefs man sie erkalten und trennte durch Pressen und Auskrystallisiren die nicht angegriffene Myristinsäure von dem öligen Substitutionsproduct. Da letzteres nicht in einem zur Analyse geeigneten Grade von Reinheit gewonnen werden konnte, so wurde die gechlorte Säure ätherificirt. Der Aether wurde mit überschüssiger concentrirter weingeistiger Kalihydratlösung eine Woche lang in einem Bronzedigestor auf 160 bis 180° erhitzt. Der Weingeist wurde abdestillirt und nach Uebersättigung mit Salzsäure wurden die abgeschiedenen Säuren durch Aether ausgezogen. Fractionirte Fällung der weingeistigen Lösung durch Wasser führte zu keiner Trennung. Es wurde daher die ganze Masse in neutrale Natronseife übergeführt und diese mittelst der berechneten Menge von verdünnter

Digitized by Google

Chlorbaryumlösung in fünf Fractionen von Barytseife zerlegt und die betreffenden Fällungen einzeln durch Salzsäure zersetzt.

Die erste Portion ergab fast reine Myristinsäure, die zweite und dritte eine gelbliche ölige Säure, welche auch nach längerer Zeit nur wenige Krystalle von Myristinsäure absetzte. Die vierte und fünfte Portion ergaben ebenfalls die ölige Säure, aber weniger rein.

Der ölige Antheil der zweiten und dritten Portion wurde wieder in neutrale Natronseife verwandelt und diese aufs Neue durch Chlorbaryum in drei Antheile fractionirt. Die Säure aus der ersten Fraction enthielt noch etwas Myristinsäure, während diejenige aus der zweiten und dritten Fraction nichts mehr davon zu enthalten schien. Mehrmals mit Wasser gewaschen und dann getrocknet stellt sie eine gelbliche ölige Flüssigkeit dar vom Geruch der Oelsäure und von ausgesprochen saurer Reaction. Krystallisirt in der Kälte und schmilzt dann wieder bei 12°. Durch Untersalpetersäure wird sie nicht fest. Mit Schwefelsäure und Rohrzucker giebt sie in prachtvollster Weise die Pettenkofer'sche Reaction, während diese mit Myristinsäure nicht auftritt. Selbst die verdünnte ätherische Lösung der Säure absorbirt Brom in grofser Menge und bei mittlerer Temperatur, und die Säure giebt sich damit als eine ungesättigte zu erkennen. Da die zur Reinigung angewandten Methoden keine genügende Garantie für die Reinheit der Säure bieten konnten, so war ein befriedigender Aufschlufs über die Zusammensetzung der Säure weniger von der Elementaranalyse zu erwarten, als vielmehr von der Bestimmung der Menge von Brom, welche von einer bestimmten Menge der Säure aufgenommen wird. Zur ätherischen Lösung der Säure wurde eine titrirte ätherische Bromlösung gesetzt, bis Rothfärbung eintrat und Brom nicht weiter absorbirt wurde. Die Absorption erfolgt übri-

Digitized by Google

gens augenblicklich. Die Bromlösung enthielt 6,173 g in 100 ccm.

Angewandte Substanz	. . . .	4,9483 g
Verbrauchte Bromlösung	. . .	119,3 ccm
Entspricht Brom	. . . . . .	7,3644 g.

Für die Bildung einer Tetrabrommyristinsäure, $C_{14}H_{24}Br_4O_2$, ergeben sich folgende Werthe :

	Berechnet	Gefunden
Brom für je 100 Th.	143	149.

Bedenkt man, dafs das Brom nicht völlig rein war und dafs zur Rothfärbung der gröfseren Flüssigkeitsmenge ein Ueberschufs zugesetzt werden mufs, so kann das Resultat als eine befriedigende Annäherung betrachtet werden. Die ölige Säure wäre hiernach ein Glied der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$, nämlich $C_{14}H_{24}O_2$, Myristolsäure.

Aber auch die Tetrabrommyristinsäure konnte nicht rein abgeschieden werden. Wurde die ätherische Lösung allmälig in einem lose bedeckten Becherkolben verdunstet, so blieb eine orangefarbige ölige Substanz, welche auf einer geringen Menge einer schweren rauchenden Flüssigkeit schwamm. Letztere erwies sich als fast concentrirte wässerige Bromwasserstoffsäure. Auch die ölige Substanz liefs Bromwasserstoff abdunsten und wurde, um sie hiervon sowie von Wasser zu befreien, mehrere Monate lang über Aetzkalk und befeuchtetem Kalihydrat aufbewahrt. Auch nach längerer Zeit zeigte sich nichts Krystallinisches. In dem dickflüssigen Oel wurde das Brom nach der von Prof. Schiff modificirten Piria'schen Methode bestimmt und die Analyse durch Titrirung nach Volhard beendet. Von der Silberlösung entsprach 1 ccm 0,0080 g Brom.

Angewandte Substanz	. . . .	0,1065 g
Verbrauchte Silberlösung	. . .	5,5 ccm
Entspricht Brom	. . . . . .	0,0440 g
Oder in 100 Th.	. . . . . .	41,3
Berechnet für $C_{14}H_{22}Br_2O_2$	. . .	41,8.

Digitized by Google

Die tetrabromirte Myristinsäure zersetzt sich also bei allmäligem Eindunsten der ätherischen Lösung nach der Gleichung :

$$C_{14}H_{24}Br_4O_2 = 2\,HBr + C_{14}H_{22}Br_2O_2.$$

War diefs wirklich die Zusammensetzung der Säure, so mufste durch nicht zu energische Hydrogenation wieder Myristolsäure erhalten werden. Die weingeistige Lösung der dibromirten Verbindung wurde deshalb mit Zink und Salzsäure behandelt, welche letztere allmälig in kleinen Antheilen zugesetzt wurde. Die nach dem Abdunsten des Weingeists durch Wasser abgeschiedene und getrocknete Säure ergab in der That dieselbe ölige Säure von Oelsäuregeruch vom Schmelzpunkt 12°; sie gab die Pettenkofer'sche Reaction und absorbirte Brom in demselben Mafse, wie die ursprüngliche Säure. Die geringe Menge, welche mir nach allen diesen Umwandlungen übrig geblieben war, erlaubte mir vorerst keine weiteren Untersuchungen. Die absorbirte Menge von Brom, sowie die Brombestimmung in der unter Entwickelung von Bromwasserstoff entstehenden dibromirten Säure lassen aber kaum einen Zweifel daran, dafs die ölige Säure die Zusammensetzung $C_{14}H_{24}O_2$ besitzt. Die zu deren Darstellung dienende gechlorte Myristinsäure mufs also Dichlormyristinsäure, $C_{14}H_{26}Cl_2O_2$, gewesen sein. Es spricht hierfür noch der Umstand, dafs etwa die Hälfte der Myristinsäure unangegriffen geblieben war, nachdem die Gesammtmasse, nach der Chlorirung, die für die Einführung eines Chloratoms berechnete Gewichtszunahme erlitten hatte.

Ihrer Formel nach wäre die Myristolsäure homolog mit anderen bereits bekannten kohlenstoffreicheren Gliedern der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$:

Myristolsäure	$C_{14}H_{24}O_2$	Schmelzpunkt	12°.
Palmitolsäure	$C_{16}H_{28}O_2$	"	42°.
Stearolsäure	$C_{18}H_{32}O_2$	"	48°.
Behenolsäure	$C_{22}H_{40}O_2$	"	57,5°.

Digitized by Google

Die drei letzteren Säuren sind erhalten worden, indem man die Dibromderivate der entsprechenden natürlich vorkommenden Glieder der Oelsäurereihe $C_nH_{2n-2}O_2$ mit weingeistigem Kali behandelte. Beachtet man nun, dafs die Myristolsäure nach einer anderen Methode, direct von der Myristinsäure ausgehend, erhalten wurde und dafs der Schmelzpunkt der Myristolsäure bedeutend von demjenigen der Palmitolsäure absteht, so könnte es wohl in Frage gestellt werden, ob die hier beschriebene Myristolsäure auch, ihrer Constitution nach, als das den drei anderen Säuren wirklich homologe Glied der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$ zu betrachten sei. Oxydationsversuche der Myristolsäure sollen diese Frage ihrer Entscheidung näher bringen.

Vorstehende Untersuchung ist unter Prof. Hugo Schiff's Leitung im Turiner Universitätslaboratorium ausgeführt worden.

Ueber die krystallisirbaren Bestandtheile des Corallins;

von *Carl Zulkowsky*,
o. ö. Professor der chem. Technologie.

(Vorgelegt in der Sitzung der k. Acad. der Wissensch. zu Wien am 3. Juli 1879).

(Eingelaufen am 20. November 1879).

Seit der Veröffentlichung meiner Arbeiten über das Corallin*) sind mehrere Abhandlungen erschienen, welche zu denselben in nahen Beziehungen stehen; es sind diefs :

*) Sitzb. der k. Acad. **77**. Bd., II. Abth., Jahrgang 1878; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 1426; vgl. auch diese Annalen **194**, 109.


Digitized by Google

„Ueber Triphenylmethan und Rosanilin" von Emil Fischer und Otto Fischer*).

„Ueber das Aurin" von R. S. Dale und C. Schorlemmer**).

„Ueber das Diphenylphtalid und das Phenolphtaleïn" von Adolf Baeyer***).

Von gröfstem Interesse ist Baeyer's neueste Entdeckung, wonach das Phenolphtaleïn als Abkömmling des Triphenylmethans angesehen werden mufs.

Die Schranke, welche Aurin und Phenolphtaleïn auseinander hielt, ist beseitigt, und da diese beiden ein und derselben Gruppe angehören, so darf es uns jetzt nicht mehr befremden, dafs bei der Darstellung des Corallins neben Aurin eine Substanz gebildet wird, die ich als ein Isomeres des Phenolphtaleïns erkannte und demgemäfs Corallin-Phtaleïn benannte.

Die Baeyer'sche Structurformel für die Phtaleïne bestätigt indirect die Richtigkeit meiner analytischen Ergebnisse und meiner Ansichten bezüglich der Einreihung dieser neuen Substanz. Worin deren Isomerie begründet ist, ist vorderhand nicht aufgeklärt, da ich noch keine Zeit fand, dieser Frage meine Aufmerksamkeit zu schenken.

Die oben citirte und auch schon einige der früheren Abhandlungen von Dale und Schorlemmer enthalten indefs einige Unrichtigkeiten, welche ich zu corrigiren genöthigt bin, da sie meinen, wenn auch bescheidenen Antheil an der Lösung der Corallinfrage empfindlich schädigen.

Nachdem diese Chemiker durch Jahre hindurch an der Aurinformel $C_{20}H_{14}O_{3}$ festhielten und deren Richtigkeit aufser

---

*) Diese Annalen **194**, 242.

) Daselbst **196, 75.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12**, 642.

Digitized by Google

allen Zweifel stellten *), stellen sie nunmehr die Sache so dar, als ob die Arbeiten der Herren Fischer gewissermafsen nur eine Bestätigung ihrer mittlerweile corrigirten Ansichten wären.

Wer die Literatur gewissenhaft verfolgen will, wird finden, dafs zu derselben Zeit, als die Herren Fischer sich mit der Lösung der Rosanilinfrage beschäftigten, ich mich mit der ins Stocken gerathenen Untersuchung des Corallins befafste. Ich erhielt unter anderem zwei Verbindungen, deren chemische Zusammensetzung den Formeln $C_{20}H_{16}O_8$ und $C_{19}H_{14}O_8$ entsprach. Meiner früheren Ansicht zufolge erwartete ich noch ein drittes Aurin $C_{18}H_{12}O_8$ und wurde in derselben durch das Vorkommen einer Substanz von geringerem Kohlenstoffgehalte bestärkt **), als die Fischer'sche Abhandlung über die wahre Constitution des Rosanilins erschien, welche mir das Suchen nach einem Aurin von letzterer Zusammensetzung aus theoretischen Gründen ersparte.

Da ich hierdurch ersah, dafs meine Arbeit eigentlich abgeschlossen sei, so habe ich deren Ergebnisse in einer Notiz sofort zur Kenntnifs der deutschen chemischen Gesellschaft gebracht ***) und die erhaltenen reinen Präparate als Belege eingesendet. Nachträglich fanden auch die Herren Fischer, dafs der aus dem Aurin auf indirectem Wege abgeschiedene Kohlenwasserstoff in der That der Formel $C_{19}H_{14}$ entspricht †). Erst daraufhin haben Dale und Schorlemmer in einer Notiz ††) zugegeben, dafs sie durch neuere Untersuchungen

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 1016.

**) Dieser räthselhaften Substanz von blauer Flächenfarbe bin ich erst jetzt soweit habhaft geworden, dafs ich ausgedehntere Untersuchungen damit anstellen kann.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 391.

†) Daselbst **11**, 473.

††) Daselbst **11**, 708.

Digitized by Google

auch zu der wahren Formel des Aurins geführt wurden, und geben in der oben citirten Abhandlung schliefslich die Beleganalysen für ihre Präparate an, ohne auch nur mit einem Worte meiner hierüber gemachten Arbeiten älteren Datums zu gedenken.

Ich habe die Dale-Schorlemmer'sche Bereitungsweise des Corallins *) geprüft, mit der von mir angegebenen verglichen und gefunden, dafs sie einen weit gröfseren Zeitaufwand beansprucht, viel geringere Ausbeuten und ebenfalls kein reines Aurin liefert, sondern ein Product, welches ein Gemisch mehrerer krystallisirbarer und amorpher Körper darstellt.

Insofern war ich wohl berechtigt, in meiner Abhandlung zu sagen, dafs ich nach der Dale-Schorlemmer'schen Methode nur klägliche Resultate *in jeder Hinsicht* erhalten konnte.

Dale und Schorlemmer **) beziehen diesen Ausspruch *nur* auf die Ausbeute, was ich jedoch durchaus nicht gemeint habe. Ich war zu diesem Ausspruche um so mehr berechtigt, als sie es selbst sind, welche zu der von ihnen empfohlenen Methode keine besondere Zuneigung verrathen, denn sie sagen wörtlich folgendes ***) :

„Man erhält dasselbe (d. i. reines Aurin) zwar sehr leicht aus reinem Phenol, wenn man unter besonderen Bedingungen arbeitet; aber die Reaction geht nur langsam voran und die Ausbeute ist nicht besonders gut. Wir haben daher versucht, es aus einem guten Handelsproducte abzuscheiden.“

Nachdem diese Chemiker früher behaupteten, dafs nach

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 1017.

) Diese Annalen **196, 76.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 709.

Digitized by Google

der von ihnen *angegebenen* Vorschrift reines Aurin resultirt, sagen sie urplötzlich in ihrer letzten Publication*) :

„Nebenproducte bilden sich ebenfalls sehr leicht, wenn man nicht unter besonderen Bedingungen arbeitet; dieselben mitzutheilen ist uns jedoch nicht gestattet, da unsere Erfahrungen in einer Fabrik gemacht wurden, welche den Farbstoff in vorzüglicher Güte darstellt.“

Dale und Schorlemmer haben sich unter anderem auch die Frage vorgelegt, durch welche Gleichung die Bildung des Aurins zu erklären wäre; sie führen an, dafs sie bei der Darstellung das Auftreten von Ameisensäure beobachteten und dafs die entweichenden Gase aus gleichen Raumtheilen von Kohlenoxyd und Kohlensäure bestehen.

Die Bildung des Aurins ginge demnach ihrer Angabe zufolge nach folgender Gleichung vor sich :

$$C_2H_2O_4 + 3\,C_6H_6O = C_{19}H_{14}O_3 + CH_2O_2 + 2\,H_2O.$$

Mit anderen Worten : die Oxalsäure spaltet sich in Kohlensäure und Ameisensäure, welch' erstere in 3 Molecule Phenol eingreift und so Aurin erzeugt**).

Die Ansicht, dafs nascirende Kohlensäure die Bildung des Aurins veranlasse, haben bekanntlich Baeyer***) und die Herren Fischer †) zuerst ausgesprochen, das Auftreten von Ameisensäure hingegen habe ich zuerst beobachtet und hierauf aufmerksam gemacht ††).

Ich halte die nascirende Ameisensäure oder das nascirende Kohlenoxydgas überhaupt für diejenigen Substanzen, welche die Bildung des harzartigen Corallinbestandtheiles veranlassen.

---

*) Diese Annalen **196**, 77.

) Daselbst **196, 79.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 658.

†) Daselbst **11**, 201.

††) Daselbst **11**, 1431.

Digitized by Google

Da es mir niemals gelingen wollte, den Procefs nur auf die Bildung des Aurins einzuschränken, da andererseits die frei gewordene Ameisensäure in keinem Verhältnisse steht zu der Menge, die sich der Theorie nach bilden sollte, da ferner die entweichenden Gase immer nur aus gleichen Volumtheilen Kohlenoxyd und Kohlensäure, also nur aus der secundären Zersetzung der Oxalsäure hervorgehen, so halte ich es für wahrscheinlicher, dafs der Corallinbildungsprocefs in der Hauptsache nach folgender Gleichung verläuft :

$$2(C_2H_2O_4) + 9(C_6H_6O) = 2(C_{19}H_{14}O_3) + C_{20}H_{16}O_4 + 7H_2O$$

Oxalsäure Phenol Aurin Corallin-Phtalin.

Es ist wohl nicht leicht denkbar, dafs dieser Procefs, mit Rücksicht auf die chemische Natur der aufeinander wirkenden Stoffe, ein glatter sein könne; es werden sich wohl immer verschiedene andere Körper durch secundäre Processe bilden, wie diefs die Untersuchung des Rohproductes ja ohnehin erweist.

Neuere Beobachtungen bei der Darstellung des Corallins.

Da ich zur Fortsetzung meiner Arbeiten über die Corallinbestandtheile einer gröfseren Menge derselben in reinem Zustande nöthig hatte, als mir augenblicklich zur Verfügung stand, so habe ich neuerdings eine grofse Menge von Corallin dargestellt und dieses in seine Bestandtheile geschieden.

Mit der Verarbeitung des Phenols verband ich die Vornahme von vergleichenden Versuchen, um zu erfahren, welche Factoren auf die Ausbeute und auf die Qualität des Rohproductes von Einflufs sind.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind nun folgende :

1) Es ist nicht zweckmäfsig, das Gemisch von Phenol und Schwefelsäure zu erhitzen, in der Absicht die Bildung von Sulfophenol zu vervollständigen.

Digitized by Google

Meine ursprüngliche Methode, die ein längeres Erwärmen sogar vorschreibt, mufs hiernach corrigirt werden.

2) Die in meinem Recepte angegebene Menge von $^2/_3$ Theilen Schwefelsäure kann ohne weiteres auf $^1/_2$ Theil verringert werden; die Oxalsäure ist jedoch in entwässertem Zustande zu verwenden.

3) Ich erhielt ganz gute Resultate, wenn ich 1 Theil Phenol mit $^1/_2$ Schwefelsäure von 66° B. zusammenmischte, hierauf 0,6 bis 0,7 Theile entwässerte Oxalsäure zusetzte und so lange auf 120 bis 130° C. erhitzte, bis der Kolbeninhalt in eine beim Erkalten zähe Masse überging und die Gasentwickelung entschieden schwächer geworden war. Es sind bis zur Beendigung dieses Processes ungefähr 24 Stunden erforderlich und die Ausbeute schwankt zwischen 60 und 70 pC.

Die Abscheidung des Corallin-Phtalins wurde in der früher beschriebenen Weise vorgenommen*), der hiervon abgetrennte und ausgewaschene Rest durch Erhitzen auf 120° C. von schwefliger Säure befreit, sodann in Weingeist von 60 Vol.-pC. gelöst und der Krystallisation überlassen. Bei der fractionirten Krystallisation traten die bekannten Producte nicht immer in derselben Reihenfolge wie ehemals auf. In einer Partie z. B. krystallisirten die sogenannten violetten Nadeln zuerst heraus, in einer anderen bildeten sich schwere Krusten von kugelförmigen, stahlblauen Gebilden, wie ich sie früher niemals beobachten konnte.

Sobald sich das Auftreten harzartiger Bestandtheile bemerkbar machte, wurden die Farbstoffe aus der Mutterlauge durch Einleiten von schwefliger Säure niedergeschlagen, durch Erhitzen entschwefelt und für sich einer fractionirten Krystallisation unterworfen.

---

*) Diese Annalen **194**, 109.

Digitized by Google

Die nach der Behandlung mit schwefliger Säure übriggebliebene Flüssigkeit wurde eingedampft, der Rückstand durch Erhitzen entschwefelt, in absolutem Alkohol gelöst und der Rest der krystallisirbaren Farbstoffe durch eingeleitetes Ammoniak niedergeschlagen.

Die durch Krystallisation und Fällung erhaltenen Fractionen waren Gemische, welche schliefslich in die bekannten Körper zerlegt werden konnten. Neu war das Auftreten einer gröfseren Menge von stahlblauen Krystallen, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Manche der schon bekannten Körper traten in so fremdartiger Gestalt und Gröfse auf, dafs ich oft Mühe hatte, dieselben wieder zu erkennen, wie überhaupt die ganze Arbeit nicht so gut von statten ging, als ehemals. Ob die Aenderung, die ich mir in der Erzeugung des Corallins erlaubte, oder die Beschaffenheit der Rohstoffe daran schuld sei, läfst sich schwer ermessen.

Die einzelnen Verbindungen wurden genauer studirt als diefs früher geschehen konnte und sind die hierbei erzielten Resultate in nachfolgendem enthalten. Trotz vieler angewandter Mühen ist diese Arbeit noch lange nicht als beendigt anzusehen und nur zu einem vorläufigen Abschlusse gebracht worden, weil meine Berufsgeschäfte eine mehrmonatliche Pause in der Fortsetzung dieser Untersuchungen gebieterisch erheischen.

A. **Oxydirtes Aurin** (violette Nadeln $C_{19}H_{16}O_6$).

Unter der Bezeichnung „violette Nadeln" hatte ich früher einen Körper und einige seiner Eigenschaften beschrieben, welcher eine völlig neue Substanz darstellt und eine ganz aufsergewöhnliche Zusammensetzung besitzt. Ich finde in der Literatur deutliche Andeutungen, dafs dieser Körper schon

Digitized by Google

beobachtet, aber nicht richtig erkannt und mit Aurin verwechselt worden war.

Ich erhielt diefsmal eine grofse Menge desselben aus einer Portion gereinigten Corallins, aus deren Lösung er schon binnen einem Tage herauskrystallisirte.

Die ganze Portion wurde durch Umkrystallisiren aus 50-procentigem Weingeist gereinigt. Ich wollte eine möglichst gesättigte Lösung durch Anwendung einer minimalen Menge von Weingeist und langanhaltendes Kochen darstellen. Es hat sich hierbei herausgestellt, dafs diefs ein Fehler war, da der Weingeist durch langanhaltende Erhitzung leicht eine totale Reduction dieser Substanz bis zum Leukaurin herbeiführen kann.

Die so erhaltene gesättigte Lösung schied beim Erkalten die ursprüngliche Substanz in feinen ineinander verfilzten Nädelchen ab, die aber nicht wie ehemals eine blauviolette, sondern eine violettrothe Flächenfarbe besafsen. Ich habe übrigens auch schon früher die Wahrnehmung gemacht, dafs der Farbenton eine Wandlung bis zu einem gewissen Grade erfährt. Je gröfser die Nadeln desto blauer, je feiner desto röther.

Der Sicherheit halber wurde diese Substanz einer Analyse unterworfen.

Im Vacuum bei Zimmertemperatur getrocknet verlor sie 6 pC. Wasser und ergab in diesem Zustande :

	Berechnet für $C_{19}H_{16}O_6$	Gefunden
C	67,06	67,57
H	4,71	4,75.

Durch 6 stündiges Kochen wurden circa 70 pC. dieses Körpers zerstört. Aus der Mutterlauge krystallisirte das durch Reduction erhaltene Leukaurin heraus und später schied sich eine kleine Menge eines harzigen, metallischgrünen Körpers ab.

Digitized by Google

Daher rührt mein gröfster Vorrath an Leukaurin von einer Reinheit, wie sie wegen der Luftempfindlichkeit dieses Körpers nicht so leicht zu erzielen ist.

Die Elementaranalyse desselben ergab :

	Berechnet für $C_{19}H_{16}O_3$	Gefunden
C	78,09	78,21
H	5,47	5,44.

Aus einer zweiten viel gröfseren Partie gereinigten Corallins krystallisirte das oxydirte Aurin in ganz unregelmäfsigen verästelten Gebilden, die sich unter dem Mikroskope als Anhäufungen von nicht sehr deutlich entwickelten Nadeln erkennen liefsen. In dieser Form besafs die Substanz oberflächlich ein braunrothe und auf der Bruchfläche eine stahlblaue Farbe. Da sie ein total verändertes Aussehen besafs, wurde sie einer Analyse unterworfen.

Die Trocknung im Vacuum bei Zimmertemperatur vorgenommen ergab :

Wasser 6,03 pC.

Die getrocknete Substanz enthielt :

	Berechnet für $C_{19}H_{16}O_6$	Gefunden
C	67,06	67,60
H	4,71	4,61.

Da sie noch aufserdem alle sonstigen Eigenschaften des oxydirten Aurins besafs, so mufste sie als solches betrachtet werden.

Einwirkung von Natriumdisulfit.

Es war mir zunächst darum zu thun, die Einwirkung jener Substanzen kennen zu lernen, deren ich mich bei der Reinigung des Corallins bediene.

Das oxydirte Aurin löst sich in Kalilauge mit carminrother Farbe auf; leitet man schweflige Säure im Ueber-

Digitized by Google

schusse ein, oder setzt man eine Lösung von Natriumdisulfit so lange zu, bis sich der entstehende Niederschlag wieder auflöst, so erhält man eine ganz farblose Flüssigkeit, wie mit Aurin selbst. Wird nunmehr concentrirte Salzsäure vorsichtig zugesetzt, so fällt mit jedem Tropfen ein dicker, schwerer, prachtvoll orangegelber, krystallinischer Niederschlag, der sich insbesondere dann leicht absetzt, wenn man am Schlusse ein klein wenig erwärmt.

Betrachtet man diesen Niederschlag unter dem Mikroskope, so besteht er aus lauter wohlausgebildeten Würfeln und Cubooctaëdern. Die weitere Untersuchung ergab, dafs diese Substanz eine Verbindung des Aurins mit schwefliger Säure darstellt, die schon vor Jahren Dale und Schorlemmer dargestellt und in neuerer Zeit wieder in den Kreis ihrer Untersuchungen gezogen haben.

Die von ihnen gemachte Angabe *), dafs sie die Zersetzung der Verbindung bei 100° C. in schweflige Säure, Wasser und Aurin beobachtet haben, mufs insoweit corrigirt werden, als ich zuerst diese Beobachtung gemacht und hierauf sogar meine Reinigungsmethode des Corallins gegründet habe **).

Die schwefligsaure Verbindung wurde mit Wasser gewaschen, im Vacuum bei Zimmertemperatur bis zur Gewichtsconstanz getrocknet (wobei dieselbe einen rötheren Farbenton annahm) und in folgender Art untersucht :

Nachdem durch einen Vorversuch ermittelt war, dafs die *vollständige* Entfernung der schwefligen Säure bei 100° C. langsam erfolgt, so wurde die Erhitzung der in einem Schiffchen eingewogenen Substanz in einem mit einem Dampfmantel versehenen Glasrohre mittelst Anilindampf vorgenommen.

---

*) Diese Annalen **196**, 90.

) Daselbst **194, 126.

Digitized by Google

Während dieser Erhitzung wurde ein Strom getrockneter Luft hindurchgeleitet, welcher zwei am Ende angebrachte, mit Brom in Salzsäure beschickte U-Röhren zu passiren hatte.

Durch Wägung des Rückstandes ergab sich die Menge des Aurins, aus der vorgeschlagenen Flüssigkeit wurde die gebildete Schwefelsäure gefällt und deren Menge bestimmt; aus der Gewichtsdifferenz fand man schliefslich die Menge des Wassers.

Eine derartige Untersuchung ergab :

	Berechnet für $2(C_{19}H_{14}O_3) + SO_2 + H_2O$	Gefunden	
Aurin	87,61	87,12	87,77
Schweflige Säure	9,66	9,70	9,31
Wasser	2,73	3,18	2,92.
		100,00	100,00.

Dale und Schorlemmer fanden für die wasserhaltige Verbindung die Formel :

$$(C_{19}H_{14}O_3)_2, SO_3H_2 + 4 \text{ aq.},$$

woraus sich ergiebt, dafs dieser Körper im Vacuum bei Zimmertemperatur sein ganzes Krystallwasser, jedoch keine schweflige Säure verliert.

Die Reduction des oxydirten Aurins durch schweflige Säure, die leichte Zersetzbarkeit der entstandenen Verbindung geben uns ein Mittel an die Hand, ersteres glatt in Aurin überzuführen.

Der Sicherheit halber wurde der entschwefelte Rückstand einer Elementaranalyse unterworfen, weil durch die Erhitzung eine Oxydation desselben eingetreten sein konnte.

Es wurde gefunden :

	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_3$	Gefunden
C	78,62	78,22
H	4,83	4,79.

Aus dem Verhalten des oxydirten Aurins zu schwefliger Säure oder Natriumdisulfit ergiebt sich somit, dafs das mit

Digitized by Google

letzterem gereinigte Corallin obige Verbindung nicht enthalten kann und dafs sich diese erst nachträglich durch Oxydation bilden dürfte.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Die Kenntnifs des Verhaltens des oxydirten Aurins zu Essigsäureanhydrid war überaus wichtig, weil sich daraus Aufschlüsse über die Gruppirung der Sauerstoffatome erwarten liefsen. Weil jedoch dieser Körper nicht einmal eine Erhitzung auf 100° C. verträgt, wie frühere Trocknungsversuche darthaten, so wurde derselbe im gepulverten Zustande mit Essigsäureanhydrid unter öfterem Umschütteln so lange stehen gelassen, bis eine vollständige Lösung eintrat und deren satte Farbe in ein mageres Braun überging.

Die so erhaltene Lösung wurde in Wasser gegossen; es trat eine Fällung ein von unverändertem Anhydrid und einem braungelben harzigen Körper, welcher in einigen Stunden eine ziemliche Festigkeit erlangte. Derselbe wurde in Weingeist von 90 pC. gelöst und gab eine bräunliche Lösung, aus welcher sich allsogleich weifse tafelförmige Krystalle abschieden.

Diese im Vacuum bei Zimmertemperatur getrocknete Verbindung enthielt :

	Berechnet für $C_{23}H_{20}O_6$	Gefunden		
C	70,41	70,20	70,35	70,42
H	5,10	5,19	5,17	5,06.

Aus dieser Zusammensetzung und der Gestalt der Krystalle ergiebt sich, dafs diese Verbindung Diacetylaurin sei, welches kürzlich von Graebe aus Aurin erhalten wurde und welchem er folgende Structurformel beilegte *) :

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 1122.

Digitized by Google

$$C\begin{cases} C_6H_4 . OH \\ C_6H_4 . OH \\ C_6H_4 . O . C_2H_3O \\ O . C_2H_3O \end{cases}$$

Aus diesem Versuche ergiebt sich demnach die interessante Thatsache, dafs die erste Einwirkung des Essigsäureanhydrids in einer Reduction des oxydirten Aurins besteht. Worauf sich aber der Sauerstoff wirft, ist nicht deutlich zu entnehmen. Die braune Farbe des Reactionsproductes und der Flüssigkeit deuten wohl auf tiefergehende Zersetzungen hin.

Darstellung des oxydirten Aurins.

Die Molecularformel dieser Substanz läfst auf eine Leukoverbindung schliefsen, was sie jedoch thatsächlich nicht ist, und deshalb habe ich schon früher die Vermuthung ausgesprochen, dafs sie wahrscheinlich ein Molecul Wasser enthält, wenngleich dasselbe ohne weitergehende Zersetzungen nicht abgeschieden werden kann.

Die Ausführung einer Elementaranalyse erheischte bei dieser Substanz immer grofse Vorsicht, weil sonst eine rapide Zersetzung und stürmische Gasentwickelung eintrat.

Der weitere Umstand, dafs dieselbe eine Erhitzung auf 100° C. nicht verträgt, ohne sich theilweise zu zersetzen, läfst schon vermuthen, dafs ein Theil des Sauerstoffs nur lose gebunden ist.

Die Einwirkung gewisser chemischer Agentien, wie z. B. des kochenden Weingeistes und nascirenden Wasserstoffs, welche eine Reduction bis zu Leukaurin herbeiführen, die Einwirkung der schwefligen Säure, des Essigsäureanhydrids, welche Aurinverbindungen bilden, sind weitere Stützen für diese Ansicht. Bei allen diesen Reactionen erfährt der Körper vorerst eine Zerlegung in :

$$C_{19}H_{14}O_3 + 2O + H_2O$$

und verhält sich also wie das Hydrat eines Hyperoxyds.

Digitized by Google

In dieser Ansicht wurde ich noch mehr dadurch bestärkt, dafs die weingeistige Lösung des oxydirten Aurins, mit concentrirter Salzsäure versetzt, zu einem Kuchen von ineinander verfilzten, hellrothen, haarförmigen Krystallen erstarrt, welche offenbar die von Dale und Schorlemmer kürzlich beschriebene Verbindung der Salzsäure mit Aurin und Alkohol darstellt.

Die hierbei stattfindende Reduction ist unstreitig mit einer Verbrennung der Salzsäure verbunden, auf welche in der That eine merkbare Erwärmung der Mischung hindeutet. Dafs sich hierbei kein Chlor entwickelt, ist ja eigentlich selbstverständlich.

In Berücksichtigung aller dieser Verhältnisse wird daher dieser Körper als eine Art Hyperoxyd anzusehen sein, welchem sehr wahrscheinlich nachstehende Formel zukommt :

$$C\begin{cases} C_6H_4 . OH \\ C_6H_4 . OH \\ C_6H_4 . O \\ O . O \end{cases} + H_2O.$$

Die an den Methankohlenstoff gebundene Atomgruppe -O-O- ist es nun, welche mit Leichtigkeit austritt oder eventuell durch Wasserstoff ersetzt wird.

Für die Bezeichnung dieser Substanz würde mir der Name Aurinhyperoxydhydrat ganz passend scheinen; da jedoch durch denselben nicht nur der Charakter, sondern auch eine bestimmte chemische Constitution gegeben ist und letztere eigentlich noch nicht in aller Strenge bewiesen ist, so ziehe ich es vor, den Körper bis auf weiteres als oxydirtes Aurin schlechtweg zu bezeichnen.

Da nach dem früheren dieses Aurinderivat kein Bestandtheil des Corallins sein kann, so mufste dasselbe durch nachherige Oxydation entstanden sein; es war daher eine Darstellung desselben aus Aurin wohl denkbar.

Ich habe das Auftreten dieses merkwürdigen Körpers zuerst beobachtet, als ich schön krystallisirtes Aurinsulfit in

Digitized by Google

60 procentigem Weingeist lösen wollte. Da sich hierbei Ströme von schwefliger Säure entwickelten, so mufste das Kochen stundenlang fortgesetzt werden, bis jede Spur dieses Gases verschwand. Aus der so erhaltenen Lösung erhielt ich zum ersten Male die violetten Nadeln und war daher der Meinung, dafs sie Bestandtheile des Sulfits gewesen seien.

Seitdem ich die Wirkung der schwefligen Säure kenne, ist diese Meinung unstatthaft und es mufs eine nachträgliche Oxydation durch den Luftsauerstoff als wahre Ursache angenommen werden.

Auch später gemachte Wahrnehmungen sprechen für diese Ansicht, so z. B. die Thatsache, dafs mein gröfster und schönster Vorrath von oxydirtem Aurin von der Aufarbeitung derjenigen Rückstände herrührt, aus denen gerade dieser Körper schon lange auskrystallisirt war.

Schon Graebe und Caro haben die Beobachtung gemacht, dafs die aus Fuchsin erhaltene homologe „Rosolsäure“ leicht durch Eisenchlorid u. s. w. oxydirt werden kann zu einer sauerstoffreicheren Verbindung, deren Zusammensetzung am besten der Formel $C_{20}H_{14}O_5$ entsprach *).

Ich habe zur Oxydation des Aurins mangansaures Kali angewendet und thatsächlich den fraglichen Körper erhalten. Zur Darstellung desselben ist folgendes Verfahren einzuhalten: Man löse 2 Theile Aurin in Kalilauge auf, verdünne mit Wasser und setze so viel mangansaures Kali zu, als man aus 3 Theilen übermangansaurem Kali erhalten kann **). Nach etwa 15 Minuten wird etwas Weingeist zugefügt, um etwa noch vorhandenes Manganat zu zerstören. Die abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wird vorsichtig mit Schwefelsäure versetzt und ein gröfserer

---

*) Diese Annalen **179**, 196.

) Hierüber Näheres in meiner Abhandlung diese Annalen **194, 141.

Digitized by Google

Ueberschufs derselben vermieden, was bei dem eintretenden Wechsel der Farbe des Niederschlages ja ohnehin leicht möglich ist.

Das gebildete Oxydationsproduct wird als zimmtbrauner Niederschlag erhalten, den man abfiltrirt, sehr gut wäscht und schliefslich bei Zimmertemperatur trocknet.

Das in dieser Weise erhaltene und getrocknete Product wurde in kochendem 60procentigen Weingeist gelöst und dessen Lösung der Krystallisation überlassen. Der Absatz war seltsamerweise nicht so deutlich krystallisirt, als ich es bei diesem Körper früher gewohnt war, sondern er bestand aus stahlblauen verästelten Gebilden, die ich allerdings auch schon einmal beobachten konnte.

Zwei lufttrockene Präparate verschiedener Abstammung verloren im Vacuum bei Zimmertemperatur :

	a	b
Wasser	5,48	6,79.

Die getrockneten Verbindungen enthielten :

	Berechnet für $C_{19}H_{16}O_6$	a		b
C	67,06	68,00	67,64	67,10
H	4,71	4,71	4,75	4,85.

Dafs dieser Körper wirklich der gesuchte sei, wird sich aus nachfolgendem noch deutlicher ergeben.

Einwirkung von Eisessig.

Wenn man oxydirtes Aurin als feines Pulver in Eisessig kocht, so löst es sich darin zu einer dunkelgelbrothen Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einem Brei von mennigrothen Krystallen erstarrt. *Ganz dasselbe* Verhalten zeigt auch das *künstliche Product* und es bilden sich genau dieselben Krystalle. Diese stellen flache büschelförmig angereihte Prismen dar von mennigrother Farbe. Ihre Trocknung kann ohne weitergehende Zersetzung nur in der Weise bewerkstelligt

Digitized by Google

werden, dafs man sie unter einer Glasglocke über Kalk und Schwefelsäure so lange stehen läfst, bis der ihnen anhaftende Geruch nach Essigsäure fast ganz verschwunden ist. Im Vacuum verlieren sie allmälig einen Theil der chemisch gebundenen Essigsäure.

Zwei Präparate dieser Darstellungsweise, von denen das sub *b* angeführte aus künstlichem oxydirten Aurin erhalten wurde, enthielten :

	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_9$	a			b
C	62,44	62,91	61,30	63,31	62,46
H	4,77	4,82	4,77	4,84	4,78.

Die Analysen führen somit zu dem Ergebnisse, dafs die Bildung dieses Körpers nach folgender Gleichung erfolgt :

$$C_{19}H_{16}O_6 + 2(C_2H_4O_2) = C_{19}H_{14}O_5, (C_2H_4O_2)_2 + H_2O ;$$

ferner, dafs derselbe das Diacetat einer Verbindung $C_{19}H_{14}O_5$ darstellt. Dieses Diacetat giebt, bei Zimmertemperatur im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure gestellt, nach und nach 1 Molecul Essigsäure ab und verändert hierbei seinen Farbenton ins Rosenrothe.

Nach 8 tägigem Stehenlassen bis zur Constanz des Gewichtes verlor dasselbe 13,38 pC., während die Rechnung für 1 Molecul Essigsäure 13,57 pC. verlangt.

Die Substanz enthielt in diesem Zustande :

	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_7$	Gefunden
C	65,71	65,55
H	4,71	4,57.

Es kommt derselben somit die Formel $C_{19}H_{14}O_5, C_2H_4O_2$ zu und sie wäre daher das Monacetat des oxydirten Aurins.

Wird jedoch diese Verbindung bei 100° C. im Vacuum erhitzt, so verliert sie noch weiter an Gewicht, anfangs rasch, später nur sehr langsam, so dafs das Ende dieser Abnahme kaum abzusehen ist.

Digitized by Google

Eine solche diesem Punkte nahegekommene Verbindung enthielt :

	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_6$	Gefunden	
C	69,23	68,28	67,87
H	4,39	4,23	4,34.

Diese Zusammensetzung entspräche somit ziemlich nahe der Formel $C_{21}H_{16}O_6$, so dafs es den Anschein hat, als spalte sich durch diese Erhitzung blofs 1 Molecul Wasser ab.

Dale und Schorlemmer, welche in jüngster Zeit Verbindungen zwischen Aurin und verschiedenen Mineralsäuren darstellten, waren nicht im Stande, eine solche mit Essigsäure zu erhalten *). Es ist sehr interessant, dafs oxydirtes Aurin mit der gröfsten Leichtigkeit eine Verbindung eingeht. Ohne Zweifel werden andere Säuren dasselbe Verhalten zeigen.

B. Leukaurin ($C_{19}H_{16}O_3$).

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Graebe und Caro haben aus der homologen Verbindung $C_{20}H_{18}O_3$ (nämlich der aus Fuchsin erhaltenen Rosolsäure) ein Triacetylderivat erhalten und beschrieben **).

Das Acetylproduct des Leukaurins habe ich einfach in der Weise erhalten, dafs ich letzteres im feingepulverten Zustande mit Essigsäureanhydrid eine Viertelstunde lang kochte. Es löst sich hierbei rasch auf und wenn diese Lösung in Wasser gegossen wird, so scheidet sich ein weifses krystallinisches Pulver ab, welches aus Weingeist umkrystallisirt ein ganz reines schneeweifses Präparat ergiebt, das sich unter dem Mikroskop als aus sägezähneartig geformten krystallinischen Gebilden bestehend erweist.

---

*) Diese Annalen **196**, 89.

) Daselbst **179, 190.

Digitized by Google

Die Analyse der bei Zimmertemperatur im Vacuum getrockneten Verbindung ergab :

	Berechnet für $C_{25}H_{22}O_6$	Gefunden	
C	71,77	72,26	72,00
H	5,26	5,18	5,22.

Diese Zusammensetzung entspricht in der That dem erwarteten Triacetylleukaurin $C_{19}H_{13}O_3(C_2H_3O)_3$.

Einwirkung von mangansaurem Kali.

Graebe und Caro haben das homologe Leukoproduct $C_{20}H_{18}O_3$ zu oxydiren versucht und konnten keine Rosolsäure erhalten, sondern eine sauerstoffreichere Substanz, die nicht näher untersucht wurde *). Da die Oxydation des Aurins nach dem früheren zu ebenso unerwarteten als befriedigenden Resultaten führte, so versuchte ich, auch die Oxydation des Leukaurins in derselben Weise und mit denselben Mitteln durchzuführen.

In der Voraussetzung, dafs 1 Molecul Manganat im ungünstigsten Falle nur 1 Atom Sauerstoff abgiebt nach der Gleichung :

$$K_2MnO_4 = K_2O + MnO_2 + O$$

und dafs sich die Oxydation nach der Gleichung :

$$C_{19}H_{16}O_4 + 2\,O = C_{19}H_{14}O_4 + H_2O$$

vollziehe, so wären auf 1 Molecul Leukaurin 2 Molecule Manganat, beziehungsweise 2 Molecule Permanganat erforderlich. Um eines Ueberschusses des Oxydationsmittels sicher zu sein, wird man daher auf 5 Th. Leukaurin 6 Th. übermangansaures Kali zu nehmen haben.

Ich löste also 5 Th. Leukaurin in Kalilauge auf, verdünnte diese Lösung und setzte unter Umrühren so viel man-

*) Diese Annalen **179**, 199.

Digitized by Google

gansaures Kali hinzu, als aus 6 Th. Kaliumpermanganat erhalten werden konnte.

Nach einer $1/2$ stündigen Pause wurde durch etwas Weingeist ein etwaiger Ueberschufs des Manganats zerstört und die erhaltene Flüssigkeit filtrirt. Aus derselben fiel durch Schwefelsäure ein flockiger, amorpher, zinnoberrother Niederschlag heraus.

Das gereinigte und getrocknete Oxydationsproduct löste sich in kochendem 60 procentigen Weingeist und lieferte eine braungelbe Flüssigkeit, aus der sich beim Verdunsten ein hellrother Satz abschied, welcher jedoch keine Spur einer Krystallisation zeigte. Eine Lösung in Eisessig lieferte auch keine Krystalle, sondern amorphe Massen mit grünem Metallglanz.

Der Sicherheit halber wurde dieser Oxydationsversuch wiederholt, aber mit demselben Erfolge.

Die erhaltenen zwei Präparate, welche im Vacuum bei Zimmertemperatur getrocknet wurden, enthielten :

	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_4$	a.		b.
C	74,51	74,75	75,30	74,52
H	4,58	4,70	4,70	4,72

und hätten in der That die chemische Zusammensetzung eines Aurinchinons $C_{19}H_{14}O_4$; doch fehlt vorderhand die Garantie, dafs dieses amorphe Product wirklich ein chemisches Individuum sei. Es wäre jedenfalls zu versuchen, ob man nicht durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff zu einem krystallisirenden Hydroproducte gelangen könne, denn dann wäre wohl die Existenz eines Aurinchinons bewiesen.

Es wäre ebenso der Mühe werth, die Oxydation des Leukaurins mit der doppelten Menge von mangansaurem Kali durchzuführen, oder statt dessen gar das Permanganat zu verwenden, um zu sehen, ob sich nicht bei dieser Abänderung oxydirtes Aurin herstellen liefse.

Digitized by Google

Vorderhand war es mir nicht möglich, die Versuche weiter zu verfolgen, weil ich momentan nicht in der Lage war, so viel Leukaurin diesem Zwecke zum Opfer zu bringen.

C. Aurin ($C_{19}H_{14}O_3$).

Einwirkung von schwefliger Säure.

Dale und Schorlemmer haben eine Verbindung der schwefligen Säure mit Aurin in der Weise dargestellt, dafs sie schweflige Säure in eine heifs gesättigte weingeistige Lösung einleiteten *). Beim Abkühlen und Verdunsten dieser Flüssigkeit scheiden sich wunderschöne Würfel oder Cubooctaëder von prachtvoller mennigrother Farbe und lichtgrünem Metallglanz ab.

Da diese Verbindung in kaltem Weingeist sehr schwer löslich ist, so läfst sich die schweflige Säure sehr gut zur Trennung des Aurins von anderen Körpern ungleichen Verhaltens benutzen.

Viel leichter und eben so rein erhält man diesen Körper, wenn man Aurin in Kalilauge löst, Natriumdisulfit bis zur Entfärbung zusetzt und so lange concentrirte Salzsäure hinzufügt, als noch ein Niederschlag entsteht. Derselbe besteht ebenfalls aus orangegelben Würfeln oder Cubooctaëdern, setzt sich rasch zu Boden und kann durch Filtration, Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen eben so rein erhalten werden.

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene Verbindung verliert ihr Krystallwasser im Vacuum über Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur und nimmt hierbei eine röthere Farbe an.

Bei einem solchen Trocknungsversuche verloren 4,4923 g jeden Tag :

---

*) Diese Annalen **166**, 279.

Digitized by Google

0,3178 g
0,0305 „
0,0025 „
0,0000 „
in Summa 0,3508 g oder 7,81 pC.

Die Formel $(C_{19}H_{14}O_3)_3$, SO_3H_2 + 4 aq. erfordert 7,54 pC.

Die Sulfitverbindung löst sich in kochendem Weingeist nur unter Zersetzung auf, indem nach und nach sämmtliche schweflige Säure entweicht.

Erhitzt man die lufttrockene Verbindung bei 100° C., so verliert sie rasch und vollständig schweflige Säure und Wasser, wird hierbei braunroth und geht in Aurin über.

Bei einem solchen Erhitzungsversuche verloren 0,4204 g in jeder Stunde :

0,0632 g
0,0240 „
0,0010 „
0,0000 „
in Summa 0,0882 g oder 20,99 pC.

Obige Formel verlangt 20,98 pC.

Dale und Schorlemmer erwähnen, dafs diese Zersetzung bei 100° C. in einem trockenen Luftstrome erfolge; wie man sieht ist die Mithülfe des Luftstromes nicht nöthig und es mag wohl nur ein Zufall sein, dafs ihre bei 100° C. wohl nur kurze Zeit erhitzte Substanz *dieselbe* chemische Zusammensetzung zeigt, wie die lufttrockene *).

D. Methylaurin $(C_{20}H_{16}O_3)$.

Ich habe bekanntlich eine kleinkrystallisirte ziegelrothe, mit grünem Metallglanze versehene Substanz aus dem Corallin abgeschieden, deren Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{16}O_3$ entspricht und deren Entstehung vorderhand in Dunkel gehüllt ist.

*) Diese Annalen **196**, 90.

Digitized by Google

Sie trat bei der jüngst vorgenommenen Trennung in auffallend grofser Menge auf.

Schon in ihren äufseren Eigenschaften stimmt sie durchaus nicht mit der von Graebe und Caro *) beschriebenen aus Fuchsin erhaltenen Rosolsäure, $C_{20}H_{16}O_3$, überein und ich möchte fast bezweifeln, dafs mein Präparat als die wahre homologe Verbindung des Aurins angesehen werden kann. Der Gedanke liegt wohl sehr nahe, dafs dieser Körper einem Kresolgehalte des Phenols seine Entstehung verdanken dürfte; allein dann ist wieder nicht zu begreifen, warum weder dieser noch irgend ein anderer krystallisirter Körper gebildet werde, wenn man absichtlich einen Theil des Phenols durch Kresol ersetzt. In diesem Falle erhält man, wie ich gefunden habe, eine pechartig aussehende Masse, welche nicht einmal Metallglanz besitzt.

Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dafs der krystallisirte metallglänzende Corallinbestandtheil obiger Zusammensetzung kein Abkömmling des Tolyldiphenylmethans, sondern des Triphenyläthans sein könnte und dafs er aufserdem zum Corallinphtaleïn in jenen Beziehungen stehen dürfte, wie diefs nachstehende Formeln erweisen :

$$C\begin{cases} C_6H_4 \cdot OH \\ C_6H_4 \cdot OH \\ C_6H_4 \cdot O \\ \quad CH_2 \end{cases} \qquad\qquad C\begin{cases} C_6H_4 \cdot OH \\ C_6H_4 \cdot OH \\ C_6H_4 \cdot O \\ \quad CO \end{cases}$$

Methylaurin — Corallinphtaleïn.

Versuche, welche die Gültigkeit der einen wie der anderen Formel erweisen sollten, habe ich bis jetzt noch nicht gemacht; ich beschränke mich nur auf diese kurze Andeutung, um eine Erklärung zu finden, warum Aurin und dieser Körper in ihren chemischen Eigenschaften deutlich auseinandergehen.

---

*) Diese Annalen 194, 131.

Digitized by Google

Einwirkung der Salzsäure.

Dale und Schorlemmer beschreiben eine Verbindung des Aurins mit Salzsäure, die ich wiederholt des Vergleiches halber dargestellt habe. Sie erwähnen aufserdem, dafs auch die aus Rosanilin erhaltene homologe Verbindung mit Säuren schön krystallisirbare Salze bildet, über die sie indefs nichts näheres angeben *).

Ich erhielt eine ähnliche Verbindung aus dem isomeren Methylaurin des Corallins auf folgende Art :

Einer heifs gesättigten Lösung desselben in 60 procentigem Weingeist wurden circa 10 Volumprocente von concentrirter Salzsäure zugesetzt und der Krystallisation überlassen. Verfährt man in dieser Weise mit Aurin, so erstarrt das Ganze sofort zu einem Krystallkuchen. Im obigen Falle tritt die Krystallisation weit langsamer ein, es bilden sich grofse, wohl ausgebildete, oft sternförmig angeordnete, säulenförmige Krystalle von hellrother Farbe und himmelblauem Flächenschimmer.

Gegen das Ende der Krystallisation beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben und die Krystalle müssen sofort von der Mutterlauge getrennt werden, weil sie sonst ihren schönen Glanz einbüfsen.

Dieser Körper stellt die schönste aller Verbindungen dar, die ich aus dem Corallin oder seinen Bestandtheilen bisher erhalten konnte.

Werden die Krystalle zerrieben, so erhält man ein auffallend lichtes Pulver, welches an kochend heifses Wasser Salzsäure abgiebt. Im Anfange ist das Waschwasser stark gelb gefärbt; mit der Entfernung der letzten Spur von Salzsäure läuft es fast ungefärbt ab.

Die lufttrockenen Krystalle sind wasserfrei, sie verändern

*) Diese Annalen **196**, 91.

Digitized by Google

ihr Gewicht nicht, wenn sie im Vacuum bei Zimmertemperatur oder bei 100° C. getrocknet werden.

Der Chlorgehalt dieser Substanz wurde auf zweifache Art ermittelt, einmal durch Glühen mit Aetzkalk, das andere Mal durch Auswaschen mit kochend heifsem Wasser :

Die erste Methode lieferte 9,04 pC. Chlor.
„ zweite „ „ 8,89 „ „

Die Elementaranalyse ergab bei zwei Präparaten verschiedener Abstammung, welche vorher getrocknet wurden :

	Berechnet für $C_{22}H_{25}ClO_4$	a			b
C	68,91	68,76	68,49	68,90	69,20
H	6,24	6,03	6,04	6,17	6,10
Cl	8,86	9,04	8,89	—	—

Die Formel $C_{22}H_{25}ClO_4$, welche sich aus obigen Zahlen rechnen läfst, deutet auf eine complicirte Reaction, welche concentrirte Salzsäure bei Gegenwart von Weingeist hervorbringt. Der Rückstand, welcher nach dem Auslaugen zurückbleibt, hat übrigens nicht die Zusammensetzung des Methylaurins, sondern enthält :

C	78,21
H	4,21.

Wird derselbe aus Weingeist umkrystallisirt, dann kommt allerdings die ursprüngliche Substanz zum Vorschein.

Aus vorliegenden Thatsachen allein läfst sich weder über die Constitution dieses Körpers, noch über dessen Bildungsprocefs eine klare Vorstellung gewinnen. Wollte man annehmen, dafs derselbe analog zusammengesetzt sei wie die Verbindung, die man auf gleiche Weise aus Aurin erhält, demnach obige Formel in die Substanzen Methylaurin, Salzsäure und Alkohol auflösen, so erhält man :

$$C_{22}H_{25}ClO_4 = C_{20}H_{16}O_3 + HCl + C_2H_6O + CH_2,$$

es bleibt also noch CH_2 übrig. Die Verbindung mufs demnach ganz anders constituirt sein.

Digitized by Google

Einwirkung von schwefliger Säure.

Wenn man in eine heifs gesättigte weingeistige Lösung von Methylaurin schweflige Säure einleitet, so scheidet sich nach längerer Zeit ein carminrother Satz ab, der vollkommen amorph ist und aus lauter mikroskopischen dunkelrothen Perlen besteht. Diese Verbindung wird beim Waschen mit Wasser merklich gelöst, indem das Filtrat stark goldgelb abläuft und der Rückstand sichtlich zu schwinden beginnt.

Sie enthält im lufttrockenen Zustande schweflige Säure und Wasser, jedoch in wechselnden Mengen, wahrscheinlich in Folge einer durch das Waschen oder durch Verdunstung erfolgten Entmischung. Wird diese Verbindung erhitzt, so verliert sie schon bei 100° C. nach und nach die ganze Menge der schwefligen Säure und des Wassers.

Zwei solche Präparate, jedoch verschiedener Abstammung, welche im getrockneten Luftstrome bei der Temperatur des siedenden Anilins erhitzt wurden, lieferten in Procenten :

	a	b	
Gewichtsverlust	12,5	11,08	10,69
Schweflige Säure	4,71	6,82	—

Löst man Methylaurin in Aetzkali auf, setzt so lange Natriumdisulfit hinzu, bis eine Entfärbung eingetreten, hernach concentrirte Salzsäure, so fällt ein flockiger, amorpher, orangegelber, metallisch-grüner Niederschlag, der einen verschiedenen Farbenton zeigt, je nachdem derselbe zu Anfang oder zu Ende entstanden ist. Schon diese Farbenänderung deutet auf eine Ungleichartigkeit dieser Niederschläge hin.

Ein in dieser Weise erhaltenes, durch Waschen von den fixen Bestandtheilen gereinigtes und lufttrockenes Präparat ergab beim Erhitzen bis zur Temperatur des siedenden Anilins im getrockneten Luftstrome einen

Gewichtsverlust von	8,68,
Schweflige Säure	4,62.

Digitized by Google

Der entschwefelte Rückstand liefert bei der Elementaranalyse Zahlen, welche mit den für $C_{20}H_{16}O_8$ berechneten nur zuweilen eine genügende Uebereinstimmung ergeben.

Aus obigen Versuchen ist demnach zu ersehen, dafs die Sulfitverbindung des Methylaurins viel unbeständiger ist, als die des Aurins; offenbar weil sie nicht krystallisirbar erscheint.

Da diese beiden Aurine mit schwefliger Säure Verbindungen liefern, die sich schon bei ihrer Fällung, noch leichter aber mikroskopisch unterscheiden lassen, so benutze ich mit Vortheil das Natriumdisulfit als Reagens zu ihrer Erkennung.

Einwirkung von mangansaurem Kali.

Nachdem die Darstellung des oxydirten Aurins gelungen war, versuchte ich Methylaurin in derselben Weise zu behandeln.

Es hat mich stets gewundert, warum ich bei meinen Arbeiten niemals auf ein analoges Oxydationsproduct des so nahe verwandten Körpers stiefs. Die hierauf vorgenommenen Versuche haben sehr bald zu der Ueberzeugung geführt, dafs die Oxydation mit einem Zerfall des Moleculs verknüpft ist.

Dieses ungleiche Verhalten bestärkt mich in der Ansicht, dafs das im Corallin vorhandene Methylaurin nicht die wahre homologe Verbindung des Aurins darstellt, dafs vielmehr der Platz, welcher im Aurin zur Aufnahme des Sauerstoffs, des Wasserstoffs oder verschiedener Atomgruppen dient, durch CH_2 bereits besetzt ist.

Die Oxydation geschah in folgender Weise :

30 Th. Methylaurin wurden in Kalilauge gelöst und in der Kälte mit so viel mangansaurem Kali versetzt, als man nach dem bekannten Verfahren aus 35 Th. Kaliumpermanganat erhalten kann. Die vom Manganoxyd abfiltrirte rothe alkalische Flüssigkeit mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt

Digitized by Google

liefs einen prachtvollen carminrothen flockigen Niederschlag fallen, welcher auf dem Filter mit Wasser gereinigt wurde.

Die Lösung dieses Körpers erfolgte in 60 procentigem Weingeist mit Leichtigkeit und die so erhaltene braungelbe Flüssigkeit schied beim Abkühlen sofort rothe Flocken ab. Schliefslich entstand ein rother Satz, der aus lauter mikroskopischen Stängelchen bestand und im trockenen Zustande als ein wie Colcothar gefärbtes krystallinisches metallischgrünes Pulver erschien. Die Farbe der weingeistigen und der alkalischen Lösung, das Verhalten zu Natriumdisulfit stimmen völlig mit der ursprünglichen Substanz überein.

Im Vacuum bei Zimmertemperatur getrocknet enthielt diese Substanz :

C	75,48	75,85
H	5,59	5,59.

Der verminderte Kohlenstoff- und der auffallend hohe Wasserstoffgehalt, ferner die Ausbeute von nur 70 pC. deuten auf einen Zerfall des Moleculs, herbeigeführt durch die energische Wirkung des Sauerstoffs.

Ich habe dieser Substanz keine weitere Aufmerksamkeit zu schenken gedacht, weil ich durch das unerwartete Resultat einigermafsen enttäuscht und von weiteren Versuchen dieser Art zurückgehalten wurde, um so mehr, als ich ein Gemisch vor mir zu haben glaubte. Letztere Ansicht hatte ich indefs sehr bald verlassen, als ich den vorhandenen Rest in kochendem Eisessig löste, um einen Krystallisationsversuch vorzunehmen. Die so erhaltene Lösung setzte beim Abkühlen augenblicklich die herrlichsten Krystalle ab, welche mikroskopisch untersucht aus blutrothen, sehr schön ausgebildeten dreiseitigen metallglänzenden Pyramiden bestanden. Anfangs vermuthete ich ein Acetat vor mir zu haben, die Elementaranalyse lieferte jedoch wie früher :

C	75,74	76,11
H	5,49	5,49.

Digitized by Google

Alle diese Zahlen führten zu der Formel $C_{16}H_{14}O_{3}$, welche erfordert :

C	75,59
H	5,51

und es hat den Anschein, als ob dieser Körper durch Condensation der Moleculreste entstanden wäre.

Die leichte Darstellung dieser neuen Verbindung bewog mich, den Versuch zu wiederholen, um eine gröſsere Menge für weitere Untersuchungen zu gewinnen; allein seltsamer Weise war es bei zweimaliger Wiederholung nicht mehr möglich, diesen Körper zu erhalten.

Das eine Mal bekam ich eine allerdings ähnliche Substanz, die, wie sich herausstellte, noch unverändertes Methylaurin beigemischt enthielt, das zweite Mal fehlte wohl das letztere, da ich mehr Manganat anwandte; allein die gesuchte Substanz war es auch nicht. Namentlich vermiſste ich das augenblickliche Auskrystallisiren aus der Eisessiglösung in den charakteristischen Pyramiden. Die Analysen lieferten keine übereinstimmenden Resultate.

Diese Oxydationsversuche haben doch wenigstens ein positives Ergebniſs, nämlich, daſs das Methylaurin des Corallins nicht weniger empfindlich ist gegen Sauerstoff als das Aurin selbst, und daſs hierbei Verbindungen wechselnder Zusammensetzung gebildet werden können, welche dem äuſseren Ansehen nach der ursprünglichen Substanz sehr ähnlich sind. Es kann somit Methylaurin mit solchen Oxydationsproducten vermengt sein, ohne daſs sich diese äuſserlich bemerkbar machen.

Ich begreife nunmehr, warum es mir häufig gerade bei diesem Körper so schwer wurde, zu übereinstimmenden Analysen zu gelangen und zwar bei Präparaten, welche für das Auge so homogen erschienen, daſs ich ein weiteres Umkrystallisiren für unnöthig erachtet hatte.

Digitized by Google

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Graebe und Caro haben die aus Fuchsin dargestellte Rosolsäure, $C_{20}H_{16}O_3$, mit Essigsäureanhydrid bei 150 bis 200° C. behandelt und konnten kein Acetylproduct dieses Körpers erhalten. Je nach der Höhe der Temperatur traten verschiedene farblose Verbindungen auf, unter denen sich Triacetylleukorosolsäure befand *).

Ich hielt die angewandte Temperatur in diesem Falle für zu hoch und da Aurin schon in der Kälte ein Acetylproduct liefert, so liefs ich feingepulvertes Methylaurin mit Essigsäureanhydrid so lange stehen, bis es völlig gelöst war, was einige Tage in Anspruch nahm. Diese Lösung war intensiv braungelb gefärbt und schied, in Wasser gegossen, ein orangegelbes Harz ab, dessen weingeistige Lösung beim Verdunsten harzige Tropfen absetzte. Trotz aller Mühe, die ich mit Krystallisations- und sonstigen Reinigungsversuchen anstellte, konnte ich in den abgeschiedenen harzigen Massen nur durch das Mikroskop die Gegenwart viereckiger Tafeln constatiren, die sehr wahrscheinlich Diacetylaurin waren.

Bei Wiederholung dieses Versuchs traten dieselben Erscheinungen ein. Ein drittes Mal wurde Methylaurin in Essigsäureanhydrid rasch bei *Kochhitze* gelöst, wobei die Lösung ihre ursprüngliche satte Färbung einbüfste. Durch Wasserzusatz entstand ein grauweifser harziger Körper, aus dessen weingeistiger Lösung sehr bald farblose, schön ausgebildete Prismen auskrystallisirten.

Das erhoffte Diacetylderivat des Methylaurins, d. i. die Verbindung $C_{20}H_{14}O_3, (C_2H_3O)_2$ müfste enthalten :

C	70,93
H	5,42,

statt dessen wurde gefunden :

---

*) Diese Annalen **179**, 198.

Digitized by Google

C	69,00
H	5,42.

Nun wurde eine Reinigung durch Umkrystallisiren vorgenommen, wodurch in der That der Kohlenstoffgehalt bis auf 70,42 pC. hinaufgerückt wurde, so dafs ich die Existenz eines Diacetylderivats bewiesen zu haben glaubte; aber ein neuerliches Umkrystallisiren brachte eine bedeutende Verminderung des Kohlen- und Wasserstoffgehalts zu Stande. Die jüngste Fraction enthielt nämlich :

C	68,48	68,14
H	5,30	5,29.

Das Methylaurin des Corallins zeigt demnach ein ganz ähnliches Verhalten, wie die isomere, aus Fuchsin erhaltene Verbindung. Es wäre indefs auch möglich, dafs die erhoffte Verbindung wirklich gebildet wird, aber eine leicht zersetzbare Substanz darstellt, die das oftmalige Umkrystallisiren nicht verträgt.

E. Leukoproduct des Methylaurins ($C_{20}H_{18}O_{3}$).

Graebe und Caro haben aus Leukorosolsäure ohne Schwierigkeit ein Triacetylderivat erhalten, indem sie erstere mit Essigsäureanhydrid oder Chloracetyl bei 130 bis 150° C. behandelten *).

Ich habe das Leukoproduct des Methylaurins vorerst bei Zimmertemperatur in Essigsäureanhydrid gelöst und einige Zeit stehen gelassen. Durch Wasserzusatz trat keine Fällung irgend eines festen Körpers ein, es wurde daher die Flüssigkeit über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum stehen gelassen; aus derselben setzten sich beim Verdunsten Krystalle und gleich nachher harzartige Massen ab.

Die Krystalle hatten ganz das Aussehen des Leukaurins; indefs, um sicher zu sein, wurden sie einer Analyse unterworfen, welche ergab :

*) Diese Annalen **179**, 199.

Digitized by Google

	Berechnet für $C_{19}H_{16}O_3$	Gefunden
C	78,09	78,03
H	5,47	5,56.

Das Auftreten von Leukaurin war kein vielversprechender Anfang und deutete auf eine tief eingreifende Reaction. Der Versuch wurde hierauf abgeändert, das Leukoproduct mit Essigsäureanhydrid circa eine Viertelstunde gekocht, bis völlige Lösung eintrat. Durch Wasserzusatz schied sich sofort ein Harz aus, welches, mit Weingeist betropft, alsogleich zu einem krystallinischen Pulver zerfiel. Die weingeistige Lösung desselben schied grofse spiefsige Krystalle ab, welche, nochmals umkrystallisirt, folgende Zusammensetzung ergaben :

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{22}H_{21}O_6$	$C_{22}H_{20}O_6$		
C	69,29	69,47	69,16	69,25
H	5,51	5,26	5,49	5,29.

Diese Verbindung ist somit auch nicht die erwartete, deren Formel $C_{20}H_{15}O_3(C_2H_3O)_3$ verlangen würde :

C	72,22
H	5,56,

sondern könnte als das Monacetylproduct eines Körpers betrachtet werden, dessen chemische Zusammensetzung eine der beiden Formeln $C_{20}H_{19}O_5$ oder $C_{20}H_{18}O_5$ entspräche.

Eine befriedigende Deutung dieses Processes läfst sich nicht geben, so lange die chemische Constitution des Methylaurins und seines Hydroproducts noch räthselhaft ist.

Schlufsbemerkungen.

Ich gedenke demnächst die Einwirkung des Broms auf die Corallinbestandtheile zu studiren, denn diese ist gar nicht so einfach, als es den Anschein hat und dürfte so manche schätzbare Aufschlüsse ergeben.

D a l e und S c h o r l e m m e r beschreiben ein Verfahren zur Darstellung von Tetrabromaurin und führen an, dafs die ge-

Digitized by Google

wöhnliche Methode der Bromirung zur Bildung verschiedener Producte Veranlassung gebe, welche einen viel höheren Bromgehalt haben, als das Tetrabromderivat. Das ist richtig und ich kann noch hinzufügen, dafs es allem Anscheine nach der auftretende Bromwasserstoff ist, welcher diese Complication hervorbringt und Verbindungen mit dem Bromderivate einzugehen scheint, wie das Aurin mit Salzsäure.

Der Bromwasserstoff beschränkt sich jedoch nicht auf diese Rolle allein, sondern bewirkt auch noch die Bildung von Hydroproducten. Sehr complicirt ist die Wirkung des Broms auf das Methylaurin des Corallins, welches wie immer ein abweichendes Verhalten zeigt.

Eine weitere Aufgabe, die ich mir gestellt habe, ist das Studium des Verhaltens von Blausäure auf oxydirtes Aurin und Methylaurin. Die wichtigsten Aufschlüsse über die chemische Constitution des letzteren Körpers verspreche ich mir aber von der Einwirkung des Ammoniaks und von der Vornahme einer Spaltung.

Wenn nicht alle Anzeichen trügen, so dürfte die gegenwärtige Untersuchung des Corallins wieder einen neuen Körper zu Tage fördern, welcher sich durch eine tiefblaue Flächenfarbe auszeichnet, mit Eisessig eine prachtvoll krystallisirte carminrothe Verbindung liefert und durch nascirenden Wasserstoff in gewöhnliches Leukaurin übergeht.

Mit der Untersuchung dieser räthselhaften Substanz bin ich für den Augenblick beschäftigt.

Schliefslich kann ich nicht unterlassen, meinem Assistenten, Hrn. G. Renner, für seine werkthätige Unterstützung in der Ausführung dieser Arbeiten meinen besten Dank zu sagen.

Laboratorium für chemische Technologie an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.

Digitized by Google

Ueber die Constitution einiger Naphtalinderivate;

von *F. Beilstein* und *A. Kurbatow*.

(Eingelaufen am 23. Februar 1880.)

Erlenmeyer*) hat zuerst den Gedanken ausgesprochen, das Naphtalin sei durch Aneinanderlagern zweier Benzolmolecule entstanden. Eine glänzende Bestätigung fand diese Hypothese durch die eleganten Versuche Graebe's**). Seitdem ist die Erlenmeyer'sche Formel für das Naphtalin allgemein angenommen worden und diente dieselbe sogar als Ausgangspunkt für die Construction der Anthracen- und Phenanthrenformeln. Allein wenn wir auch über die Lagerung der Atome im Naphtalin orientirt sind, so fehlt es doch noch an positiven Beweisen für die Constitution der Naphtalin*derivate*. Bei der Substitution des Wasserstoffs im Naphtalin entstehen zwei Reihen von Derivaten, die man als α- und β-Reihe bezeichnet. Ob ein Derivat der einen oder anderen Reihe angehört, läfst sich durch directe Ueberführung nachweisen. Wo aber im Naphtalin die α- oder β-Stelle zu suchen, ist bis auf Liebermann's Versuche***) unbekannt geblieben. Aus der Bildungsweise des Naphtochinons und dem Umstande, dafs in den Chinonen die Sauerstoffatome sich in der Para-Stellung (p) befinden, kommt Liebermann zum Schlusse, dafs den Naphtalinderivaten folgende Constitution zukommt :

---

*) Diese Annalen **137**, 346.

) Daselbst **149, 21.

***) Daselbst **183**, 256.

Digitized by Google

Dieser Schlufs liefs sich auch in anderer Weise prüfen. Unterwerfen wir z. B. ein α-Derivat des Naphtalins $C_{10}H_7R_\alpha$ der Oxydation, so kann daraus eine R_α-Phtalsäure entstehen. Gelingt es nun in dieser substituirten Phtalsäure die Stellung der R_α-Gruppe zu beiden Carboxylen zu ermitteln, so ist damit auch die Constitution des Naphtalinderivates gegeben.

Br (Bromnaphtalin) + O_9 = Br, CO_2H, CO_2H (Bromphtalsäure) + $2 CO_2$ + H_2O

Bromnaphtalin Bromphtalsäure.

Aus Bromnaphtalin entsteht bei der Oxydation Bromphtalsäure. Da aus Phtalsäure leicht Benzoësäure entsteht, so könnte man aus Bromphtalsäure die Bildung *zweier* Brombenzoësäuren (o- und m-) erwarten:

Br, CO_2H, CO_2H − CO_2 = Br, CO_2H und Br, CO_2H

o-Brombenzoësäure m-Brombenzoësäure.

Durch diese Reactionen wird die Constitution der gebildeten Bromphtalsäure unzweifelhaft festgestellt und damit auch die Structur des Bromnaphtalins erforscht.

Wie sich aus dem Nachfolgenden ergeben wird, ist es uns nur gelungen die erste Hälfte unserer Aufgabe zu lösen. Die Oxydation der Naphtalinderivate haben wir nach verschiedenen Methoden mit Erfolg ausgeführt. Die glatte Ueberführung der substituirten Phtalsäuren in substituirte Benzoësäure haben wir nicht erreichen können. Immerhin geben unsere Versuche für mehrere Naphtalinderivate, z. B. α- und β-Dinitronaphtalin, unzweifelhafte Andeutungen über ihre Constitution.

Naphtalin.

Die von uns zur Oxydation angewandten Oxydationsmittel

Digitized by Google

waren Chromsäureanhydrid (in essigsaurer Lösung) und verdünnte Salpetersäure (spec. Gewicht 1,15). Von Chromsäureanhydrid wird Naphtalin bekanntlich zu Naphtochinon oxydirt *). Wir fanden, dafs daneben auch Phtalsäure entsteht.

Beim Erhitzen von 1 Th. Naphtalin mit 20 Th. verdünnter Salpetersäure (spec. Gewicht 1,15) im Rohr auf 130° entsteht eine grofse Menge (etwa 40 pC. der theoretischen Quantität) *Phtalsäure*. In den Röhren ist natürlich ein grofser Druck vorhanden. Abgesehen von diesem Uebelstande ist die Oxydation des Naphtalins mit verdünnter Salpetersäure jedenfalls der billigste Weg, um Phtalsäure zu bereiten. Zu etwas abweichenden Resultaten führte die Oxydation der *Naphtalinsulfonsäuren*. Um über den Einflufs der Sulfurylgruppe (SO_3H) orientirt zu sein, stellten wir unsere Versuche mit *beiden* Naphtalinsulfonsäuren an.

Kaliumpermanganat bewirkt die Oxydation der β-Sulfonsäure sehr rasch sowohl in neutraler, wie in schwefelsaurer Lösung. Je concentrirter die Chamäleonlösung ist, um so heftiger ist die Oxydation. Arbeitet man in saurer Lösung, so tritt bei Anwendung festen Kaliumpermanganats totale Verbrennung ein. In allen übrigen Fällen vermochten wir aus dem Einwirkungsproduct Phtalsäure zu isoliren.

Auch beim Behandeln des Calciumsalzes der β-Säure mit Essigsäure- und Chromsäureanhydrid wird Phtalsäure gebildet. Als wir aber die freie β-Naphtalinsulfonsäure mit verdünnter Schwefelsäure und Chromsäure oxydirten, resultirte gar keine Phtalsäure. Wie es scheint hatte sich eine *Naphtochinonsulfonsäure* gebildet. Beim Neutralisiren der Lösung mit Baryumcarbonat wurde ein *rothes* Salz erhalten, das sich in Wasser, aber nicht in Alkohol löste.

---

*) Groves, diese Annalen **167**, 357.

Digitized by Google

α-Naphtalinsulfonsäure liefert bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung Phtalsäure.

α-Bromnaphtalin.

Zur Oxydation von Bromnaphtalin wurde 1 Th. desselben in 7 Th. Essigsäure (von 90 pC.) gelöst und dazu allmälig 4 Th. Chromsäure gegeben. Es erfolgte eine sehr lebhafte Reaction, nach deren Beendigung wir die Masse mit Wasser verdünnten und dann mit Chloroform ausschüttelten. Das Chloroform nahm keine Säuren auf, sondern enthielt nur wenig eines harzigen Körpers. Die essigsauren Filtrate übersättigten wir mit kohlensaurem Baryt und erhielten nun alle organischen Säuren im Niederschlage. Diesen kochten wir mit Sodalösung, übersättigten die Sodalösung mit Schwefelsäure und schüttelten mit Aether aus. Als Resultat erhielten wir ein bromhaltiges Säuregemenge, das wir nicht zu trennen vermochten. Die rohen Säuren wurden deshalb destillirt und die Destillate zunächst mit Benzol behandelt, in welchem sich die gebildeten Anhydride lösten. Der in Benzol unlösliche Antheil enthielt wahrscheinlich unzersetzt übergegangene Säure. Die aus der Benzollösung zunächst sich abscheidenden Krystalle gaben nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn reines *Phtalsäureanhydrid.*

	Berechnet	Gefunden (1)
C	64,9	64,2
H	2,7	2,9.

Das Phtalsäureanhydrid krystallisirte in langen Nadeln, schmolz bei 127 bis 128°, löste sich schwer in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn, leicht in Chloroform, schwerer in Benzol (Siedepunkt 80 bis 85°).

Aus den Benzolmutterlaugen des Phtalsäureanhydrids konnte noch etwas von diesem Körper gewonnen werden, dann aber folgten Krystalle, die bei 95 bis 100° schmolzen und 23,2 pC.

Digitized by Google

Brom enthielten, während Bromphtalsäureanhydrid 36,1 pC. Brom verlangt.

Bei der Oxydation von α-Bromnaphtalin mit Chromsäure (und Essigsäure) wird demnach vorzugsweise *Phtalsäure* gebildet. Vielleicht geht die Oxydation gleichzeitig auch noch in anderer Richtung vor sich und es entsteht Bromphtalsäure. Die Quantität der bromhaltigen Säure ist indessen eine geringe und wir sind geneigt, deren Auftreten einer secundären Wirkung des freiwerdenden Broms zuzuschreiben. Nach der Gleichung :

$$C_{10}H_7Br + O_8 = C_8H_6O_4 + 2CO_2 + HBr$$

mufs bei der Oxydation von Bromnaphtalin Bromwasserstoff gebildet werden, der mit Chromsäure natürlich freies Brom liefert. Nun haben wir aber im Verlaufe der Reaction keine namhafte Menge freien Broms beobachten können. Dasselbe wirkt demnach im Momente des Freiwerdens sofort weiter bromirend ein.

α-Nitronaphtalin.

Nitronaphtalin wird von Chamäleonlösung selbst bei Siedehitze nur sehr langsam oxydirt. Noch langsamer wirkt das bekannte Chromsäuregemisch (aus $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 und H_2O). Verdünnte Salpetersäure (mit 17 pC. HNO_3) wirkt bei 120° im Rohr kaum ein; erst bei 150° beginnt die Reaction, welche von einer starken Gasbildung begleitet ist. Die glattesten Resultate erzielten wir mit Chromsäureanhydrid und Essigsäure. Als Oxydationsproducte resultirten *Nitrophtalsäure* und ein *indifferenter Körper* $C_8H_5NO_4$ (?).

Man löst 1 Th. Nitronaphtalin in 7 Th. Essigsäure (von 90 pC.) und giebt in kleinen Antheilen 5 Th. Chromsäureanhydrid hinzu. Es tritt eine lebhafte Reaction ein, welche man nicht besonders zu mäfsigen braucht, da keinerlei flüchtige Producte gebildet werden. Verläuft die Einwirkung träge, so entstehen viel harzige Nebenproducte. Nach beendeter

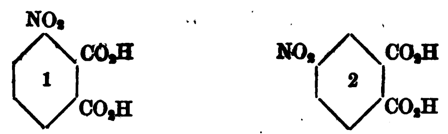
Digitized by Google

Reaction verdünnt man die Lösung mit Wasser, filtrirt unangegriffenes Nitronaphtalin ab und schüttelt das Filtrat mit Chloroform. Hierdurch wird der indifferente Körper in Lösung gebracht. Die essigsaure Flüssigkeit kocht man mit Baryumcarbonat und erhält dadurch einen Niederschlag von *nitrophtalsaurem Baryum.*

Die freie *Nitrophtalsäure* stellten wir durch Zerlegen des Baryumsalzes mit Soda, Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether dar. Sie krystallisirte aus Wasser in den bekannten harten Krystallen, schmolz bei 212° und löste sich leicht in Wasser. Durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure ging sie in m-Amidobenzoësäure über.

Das Baryumsalz dieser Säure ist ein körniges Krystallpulver, das kein Krystallwasser enthält und einmal ausgeschieden sich nur spurenweise in Wasser löst.

Die obige Darstellungsweise ist weitaus die ergiebigste und bequemste für Nitrophtalsäure. Die Bildung einer isomeren Säure oder von Phtalsäure haben wir nicht nachweisen können. Aus unseren Versuchen folgt demnach, dafs im Nitronaphtalin die Nitrogruppe sich an derselben Stelle befindet, wie in der gewöhnlichen Nitrophtalsäure. Diese Säure ist nun zwar in m-Amidobenzoësäure übergeführt worden und damit die Stellung der Nitrogruppe zu dem *einen* Carboxyl ermittelt. So lange aber die Stellung der Nitrogruppe zum *zweiten* Carboxyl unbekannt bleibt, läfst sich nicht entscheiden, ob der Nitrophtalsäure die Formel 1 oder 2 zukommt :



In der Hoffnung eine glatte Spaltung der Nitrophtalsäure zu bewirken, erhitzten wir dieselbe mit stark rauchender Salzsäure auf 250°, ohne indessen das gesteckte Ziel zu erreichen.

Digitized by Google

Indifferenter Körper (Nitrophtalsäurealdehyd ?), $C_8H_5NO_4$ $= C_6H_3(NO_2)(COH)_2$. Dieser Körper krystallisirt aus Holzgeist in Blättchen. Schmelzpunkt 135°. Wenig löslich in heifsem Wasser, sehr wenig in kaltem; leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform.

	Berechnet		Gefunden			
			2.	3.	4.	5.
C_8	96	53,6	52,7	—	—	—
H_5	5	2,8	3,0	2,9	—	—
N	14	7,8	—	—	8,5	8,0
O_4	64	36,8	—	—	—	—
	179	100,0.				

Der Formel nach könnte der Körper als *Nitrophtalsäurealdehyd* aufgefafst werden. Um diese Anschauung zu prüfen behandelten wir denselben mit Essigsäure und Chromsäureanhydrid. Die Einwirkung verlief aber nur sehr träge; erst beim Erhitzen der Mischung trat Einwirkung ein. Aus dem Producte konnten wir allerdings Nitrophtalsäure isoliren, es war aber ein grofser Theil des Körpers unangegriffen geblieben. Die Beständigkeit des Körpers gegen ein so heftiges Oxydationsmittel, wie Chromsäureanhydrid, spricht gegen dessen Aldehydnatur. Wir erinnern aber, dafs bei der Einwirkung von *rauchender Salpetersäure* auf die Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ und daneben deren *Aldehyde* (?) $C_nH_{2n-2}O_2$ entstehen *), welche sich durch eine grofse Indifferenz gegen Oxydationsmittel auszeichnen.

Die Menge des bei der Oxydation von Nitronaphtalin gebildeten indifferenten Körpers ist eine sehr geringe.

α-Dinitronaphtalin.

Für die *Darstellung* von (α- und β-) Dinitronaphtalin übergiefsen wir je 100 g Naphtalin mit 310 ccm roher Salpeter-

*) Overbeck, diese Annalen 140, 68.

Digitized by Google

säure, lassen 24 Stunden kalt stehen und geben dann 160 ccm Vitriolöl hinzu. Das Gemenge bleibt einen Tag lang auf dem Wasserbade stehen. Dann giefst man die Säure ab (in derselben ist nur wenig Dinitronaphtalin gelöst), wäscht die feste zerriebene Masse mit Wasser und kocht sie nach dem Trocknen zweimal mit Schwefelkohlenstoff aus (um Spuren von Mononitronaphtalin zu entfernen). Das getrocknete Gemenge wird nun einigemal mit kleinen Mengen *kalten* Acetons geschüttelt, wobei β-Dinitronaphtalin in Lösung geht. Das Ungelöste kocht man zweimal mit Aceton auf und filtrirt heifs. Es bleibt dann nahezu reines α-Dinitronaphtalin zurück. Schmilzt dasselbe niedriger als bei 210 bis 212°, so ist die Behandlung mit Aceton zu wiederholen. Das α-Dinitronaphtalin wird schliefslich aus kochendem Xylol umkrystallisirt.

A. d'Aguiar*) hat durch längeres Kochen von α-Dinitronaphtalin mit viel rauchender Salpetersäure Nitrophtalsäure erhalten. Da aber bei dieser Operation das Hauptproduct aus *Trinitronaphtalin* besteht und daneben sogar noch *Tetranitronaphtalin* gebildet wird, so läfst sich nicht entscheiden, ob die gebildete Nitrophtalsäure ein Oxydationsproduct des Dinitronaphtalins ist, oder aus zunächst gebildetem Trinitronaphtalin entsteht.

In unseren Versuchen wurden 2 g Dinitronaphtalin mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gewicht = 1,15) in Röhren genau auf 150° erhitzt, bis völlige Lösung eintrat. Der Röhreninhalt wurde dann im Wasserbade verdampft, der Rückstand mit kaltem Wasser behandelt, die Lösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand wieder in kaltem Wasser aufgenommen. Die wässerige Lösung unterwarfen wir der fractionirten Fällung mit Baryumacetat, indem die Flüssigkeit jedesmal nach Zusatz dieses Salzes gekocht wurde. Wir erhielten

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 897.

Digitized by Google

im ganzen vier Niederschläge, von denen der erste aus einem in verdünnter Salzsäure löslichen Baryumsalze und einem indifferenten Körper bestand, der sich nicht in Salzsäure löste. Aus dem in Lösung gegangenen Baryumsalze isolirten wir *Dinitrobenzoësäure.* Der in Salzsäure unlösliche Antheil des ersten Niederschlages löst sich auch nicht in Ammoniak, wohl aber in Essigsäure (von 90 pC.). Aus der essigsauren Lösung mit Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt zeigte der Körper einen Schmelzpunkt von 100 bis 130°. Wir hatten es augenscheinlich mit einem Gemenge zu thun, von dessen Untersuchung wir aber abstanden, da von dem indifferenten Körper nur eine verschwindend kleine Menge gebildet wird.

Der zweite bis vierte Niederschlag zeigten folgenden Baryumgehalt :

	Berechnet für nitrophtalsaures Baryum	2. (6)	3. (7)	4. (8)
Ba	39,6	38,8	39,1	39,1.

In allen diesen Niederschlägen war also nur *Nitrophtalsäure* enthalten. Die aus denselben abgeschiedene Säure erwies sich als vollkommen identisch mit der gewöhnlichen Nitrophtalsäure. Sie schmolz wie diese bei 211 bis 212°, zeigte die gleiche Krystallform, Löslichkeit u. s. w.

Im α-Dinitronaphtalin sind demnach die beiden Nitrogruppen auf *zwei* Benzolkerne vertheilt; die *eine* Nitrogruppe befindet sich an derselben Stelle wie in der Nitrophtalsäure (und im α-Nitronaphtalin).

Das Filtrat vom letzten Barytniederschlag wurde zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Wasser ausgekocht, wobei noch etwas nitrophtalsaures Baryum zurückblieb. Die wässerige Lösung zerlegten wir mit Potasche und erhielten zunächst eine Krystallisation von *Kaliumpikrat.*

	Berechnet	Gefunden (9)
K	14,6	14,6.

Digitized by Google

Die aus dem Kaliumsalze abgeschiedene Säure schmolz bei 120° und besafs überhaupt alle Eigenschaften der *Pikrinsäure*.

Das Filtrat vom Kaliumpikrat wurde zur Trockne verdunstet und aus dem Rückstande durch kaltes Wasser noch etwas von diesem Salze abgeschieden. Aus der wässerigen Lösung fiel dann auf Zusatz von Salzsäure eine Säure von der Zusammensetzung der *Dinitrobenzoësäure* aus.

Diese Säure krystallisirte aus Wasser in gelblichen Blättchen. Schmelzpunkt 202°. Schwer löslich in Wasser. — Das *Calciumsalz* ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. — Das *Silbersalz* $C_7H_3(NO_2)_2O_2 . Ag$ krystallisirt aus heifsem Wasser, in welchem es sehr schwer löslich ist, in langen Nadeln.

	Berechnet	Gefunden (10)
Ag	33,8	33,2.

Die angeführten Eigenschaften der Säure sprechen dafür, dafs sie identisch ist mit der *gewöhnlichen* (symmetrischen) Dinitrobenzoësäure $\underset{1}{C_6H_3CO_2}\underset{3\ 5}{H(NO_2)_2}$. Da aber auch die benachbarte m-Dinitrobenzoësäure $C_6H_3\underset{1}{CO_2}\underset{2\ 6}{H(NO_2)}$ von Griefs*) denselben Schmelzpunkt (202°) zeigt, so stellten wir vergleichende Versuche mit unserer Säure an und überzeugten uns, dafs dieselbe in der That durchaus identisch ist mit der *gewöhnlichen Dinitrobenzoësäure*.

Diese Säure ist am besten charakterisirt durch ihren *Aethylester*, über den bisher nur kurze Angaben von Cahours vorlagen. Man erhält denselben leicht durch Digeriren des Silbersalzes mit Jodäthyl, Abdestilliren des überschüssigen Jodäthyls und Auskochen des Rückstandes mit Alkohol. Beim

*) Griefs, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 1225.

Digitized by Google

Erkalten krystallisiren lange farblose glänzende Nadeln, welche bei 91° schmelzen. Der Ester löst sich schwer in kaltem Weingeist, leicht in heifsem.

Wir stellten *Dinitrobenzoësäureäthylester* sowohl aus gewöhnlicher Dinitrobenzoësäure (b), wie auch aus der Säure aus Dinitronaphtalin (n) dar. Die auf beiden Wegen gewonnenen Ester zeigten die gleiche Zusammensetzung, den gleichen Schmelzpunkt und die gleiche Löslichkeit.

	Berechnet	Gefunden	
		b (11)	n (12)
C	45,0	45,0	45,1
H	3,3	3,6	3,6.

100 g Alkohol (von 90 pC.) lösen bei 13° vom

Aether b (13)	Aether n (14)
0,564 Thl.	0,559 Thl.

Die Darstellung des Aethylesters verläuft so glatt, dafs auf diese Weise sich noch sehr kleine Mengen der symmetrischen m-Dinitrobenzoësäure nachweisen lassen.

Die Bildung der Dinitrobenzoësäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Dinitronaphtalin läfst sich auf zweierlei Art erklären. Entweder geht die zunächst gebildete Nitrophtalsäure in Dinitrophtalsäure über und diese zerfällt dann weiter in Kohlensäure und Dinitrobenzoësäure, — oder die Nitrophtalsäure zerfällt im Momente des Freiwerdens in Kohlensäure und Nitrobenzoësäure und letztere Säure geht dann weiter in Dinitrobenzoësäure über. Wir halten die letztere Erklärungsweise für die wahrscheinlichere.

Nitrophtalsäure ist nur schwer der Nitrirung zugänglich. Bei 6stündigem Erhitzen mit Salpetersäure (spec. Gewicht = 1,15) auf 150° bleibt sie völlig unverändert. Beim Kochen von 1 Thl. Nitrophtalsäure mit 3 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) und 3 Thl. rauchender Schwefelsäure konnten wir keine eingreifende Nitrirung wahrnehmen. Dasselbe war

Digitized by Google

der Fall beim Erhitzen von Nitrophtalsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) im Rohr auf 150°. Es war wohl starker Druck im Rohr bemerkbar (von Kohlensäure), aber eine bemerkbare Menge Dinitrophtalsäure haben wir nicht erhalten.

Hätte die Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) überhaupt zunächst nitrirend auf Nitrophtalsäure eingewirkt, so wäre gewiſs auch ein Theil der gebildeten Dinitrophtalsäure der Spaltung entgangen. Wir haben aber bei der Oxydation von α-Dinitronaphtalin *keine Spur* einer Dinitrophtalsäure auffinden können.

Es bleibt also nichts übrig als anzunehmen, daſs ein Theil der gebildeten Nitrophtalsäure in Kohlensäure und Nitrobenzoësäure zerfällt und daſs dann aus letzterer Dinitrobenzoësäure und endlich Pikrinsäure entstehen. Der Uebergang von (sym.) m-Dinitrobenzoësäure in Pikrinsäure hat nichts auffallendes, da in beiden Säuren zwei Nitrogruppen in der Metastellung zu einander befindlich sind und beim Verdrängen der Carboxylgruppe durch NO_2 eine symmetrische Stellung der Nitrogruppen resultirt:

NO_2, NO_2, CO_2H — (s.) m-Dinitrobenzoësäure

OH, NO_2, NO_2, NO_2 — Pikrinsäure.

β-Dinitronaphtalin.

Aus den bisherigen Untersuchungen über β-Dinitronaphtalin *) ist bekannt, wie schwer dieser Körper sich rein darstellen läſst. Die Abscheidung der schwerlöslichen α-Ver-

---

*) Darmstädter, Wichelhaus, diese Annalen **152**, 301; Beilstein und Kuhlberg, diese Annalen **169**, 85; Aguiar, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 29; **5**, 371.

Digitized by Google

bindung bietet keine Schwierigkeit, aber die völlige Entfernung derselben aus dem β-Dinitronaphtalin kostet sehr viel Mühe.

Wir haben oben bereits angeführt, dafs wir die Trennung der beiden Dinitronaphtaline durch Aceton in der Kälte bewirken. Die Acetonlösungen werden abfiltrirt und aus dem Rückstande durch erneutes Behandeln mit kleinen Mengen kalten Acetons noch etwas α-Dinitronaphtalin abgeschieden. Das rohe β-Dinitronaphtalin haben wir dann anhaltend aus Benzol (Siedepunkt 80 bis 85°) umkrystallisirt.

Je 2 g β-Dinitronaphtalin *) erhitzten wir mit 20 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,15) im Rohr auf 150°, bis völlige Lösung eintrat. Da gleichzeitig viel Kohlensäure gebildet wird, so wurde nach 6 stündigem Erhitzen die Röhre in der Flamme geöffnet und nach Entfernung der Kohlensäure wieder zugeschmolzen. Den Röhreninhalt verdampften wir im Wasserbade, lösten den Rückstand in Wasser und unterwarfen ihn der fractionirten Fällung mit Baryumacetat bei Siedehitze.

	Berechnet für		Gefunden			
	dinitrophtalsaures Baryum	mononitrophtalsaures Baryum	1 (15)	2 (16)	3 (17)	4 (18)
Ba	35,0	39,6	34,6	36,8	35,6	38,2.

Demnach bestand das Hauptproduct aus *Dinitrophtalsäure* mit einer kleinen Menge von Mononitrophtalsäure. Im Filtrat vom letzten Baryumniederschlag blieben *gewöhnliche Dinitrobenzoësäure* aus *Pikrinsäure,* welche wir in der früher beschriebenen Weise trennten und isolirten. Wir überzeugten uns durch eine Reihe vergleichender Versuche, dafs wirklich (s). m-Dinitrobenzoësäure vorlag. Die fractionirte Fällung mit Baryumacetat giebt demnach ein Mittel ab, die Dinitrophtal-

*) Das Gemenge von CrO_3 und Essigsäure ist ohne Wirkung auf β-Dinitronaphtalin.

Digitized by Google

säure nicht nur von Dinitrobenzoësäure und Pikrinsäure, sondern auch von Mononitrophtalsäure zu trennen. Letztere zwei Säuren können auch durch ihr Verhalten gegen kaltes Wasser geschieden werden. Dinitrophtalsäure löst sich nämlich sehr leicht in kaltem Wasser, die Mononitrosäure aber schwer und langsam.

Die ersten drei Baryumniederschläge wurden mit Salzsäure zerlegt und mit Aether ausgeschüttelt. Den ätherischen Auszug verdunsteten wir und lösten den Rückstand in einem Gemenge von Aether und Ligroïn. Beim langsamen Verdunsten an der Luft schieden sich nun prächtige, grofse Prismen ab, die an der Luft augenblicklich verwitterten und augenscheinlich eine *Verbindung von Dinitrophtalsäure und Aether* repräsentirten. Die grofse Unbeständigkeit der Verbindung hinderte uns, deren Zusammensetzung zu erforschen. Nach kurzem Liegen an der Luft bestehen die milchweifsen undurchsichtigen Krystalle aus reiner *Dinitrophtalsäure*.

	Berechnet		Gefunden (19)
C_8	96	37,5	37,9
H_4	4	1,6	1,8
N_2	28	10,9	—
O_8	128	50,0	—
	256	100,0.	

Dinitrophtalsäure krystallisirt in grofsen Prismen, die sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen, aber nicht in Schwefelkohlenstoff, Ligroïn oder Benzol. Schmelzpunkt 226°.

Das *Calciumsalz*, $C_8H_2(NO_2)_2O_4 . Ca$, ist in Wasser sehr schwer löslich. Einmal in Lösung gegangen scheidet es sich aber beim Concentriren der Lösungen durch Abdampfen nicht wieder ab. Aus der sehr concentrirten Lösung wird es durch Alkohol in Flocken gefällt. Es ist wasserfrei.

	Berechnet	Gefunden (20)
Ca	13,6	13,4.

Digitized by Google

Das *Baryumsalz*, $C_8H_2(NO_2)_2O_4.Ba$, ist ein krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser und in verdünnter Essigsäure. Wasserfrei.

Aethyldinitrophtalsäure, $C_{10}H_8N_2O_8 = C_6H_2(NO_2)_2\langle{}^{CO_2.C_2H_5}_{CO_2H.}$ — Man erhält diesen Körper beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Dinitrophtalsäure mit Salzsäuregas.

Krystallisirt aus Chloroform in farblosen Nadeln. Schmelzpunkt 186 bis 187°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Chloroform.

	Berechnet		Gefunden	
			21.	22.
C_{10}	120	42,3	41,5	42,2
H_8	8	2,8	3,2	3,4
N_2	28	9,8	—	—
O_8	128	45,1	—	—
	284	100,0.		

Der letzte Baryumniederschlag (S. 225), welcher beim fractionirten Fällen des Oxydationsproducts von β-Dinitronaphtalin erhalten wurde, enthielt eine ziemliche Menge *Mononitrophtalsäure* beigemengt. Die aus diesem Niederschlage abgeschiedene Säure behandelten wir mit wenig kaltem Wasser, wodurch Dinitrophtalsäure sich löste und fast reine Mononitrosäure zurückblieb. Sie schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 213 bis 214°, zeigte gleiche Krystallform und Löslichkeit wie die gewöhnliche Säure und ging beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in m-Amidobenzoësäure über. Aus der reinen Säure stellten wir das Baryumsalz dar.

	Berechnet	Gefunden (23)
Ba	39,6	39,4.

Das Auftreten einer kleinen Menge Mononitrophtalsäure bei der Oxydation von β-Dinitronaphtalin erklärt sich augenscheinlich durch einen Rückhalt dieses Körpers an α-Dinitro-

Digitized by Google

naphtalin, welches durch die Krystallisation nicht völlig entfernt war. Dafs die Dinitrophtalsäure nicht durch Nitrirung von zuerst gebildeter Nitrophtalsäure entstanden sein kann, beweisen die Versuche mit α-Dinitronaphtalin, wobei ausschliefslich Mononitrophtalsäure entstand. Andererseits anzunehmen, dafs ein Theil der gebildeten Dinitrosäure in Mononitrosäure und Salpetersäure zerfällt ($C_8H_4[NO_2]_2O_4 + H_2O = C_8H_5[NO_2]O_4 + NHO_3$), ist allzu unwahrscheinlich.

Als Gesammtergebnifs unserer Versuche können wir demnach angeben, dafs *im α-Dinitronaphtalin die beiden Nitrogruppen auf beide Benzolkerne vertheilt sind, im β-Dinitronaphtalin dieselben sich aber in einem Benzolring befinden.*

Analytische Belege.

1. 0,2496 g gaben 0,5873 CO_2 und 0,0639 H_2O.
2. 0,2483 g gaben 0,4801 CO_2 und 0,0665 H_2O.
3. 0,1710 g gaben 0,0447 H_2O.
4. 0,3234 g gaben 23,8 ccm Stickstoff bei 19° und 763,3 mm.
5. 0,2149 g gaben 15,3 ccm Stickstoff bei 18,5° und 772,5 mm.
6. 0,2947 g gaben 0,1946 $BaSO_4$.
7. 0,3014 g gaben 0,2007 $BaSO_4$.
8. 0,2860 g gaben 0,1903 $BaSO_4$.
9. 0,2402 g gaben 0,0782 K_2SO_4.
10. 0,2485 g gaben 0,1096 AgCl.
11. 0,2277 g gaben 0,0736 H_2O und 0,3756 CO_2.
12. 0,2798 g gaben 0,0910 H_2O und 0,4628 CO_2.
13. 16,1815 g der bei 13° gesättigten Lösung in Alkohol (von 90 pC.) hinterliefsen 0,0914 Rückstand.
14. 16,2021 g der bei 13° gesättigten Lösung gaben 0,0900 Rückstand.
15. 0,2310 g bei 120° getrocknet gaben 0,1361 $BaSO_4$.
16. 0,2174 g gaben 0,1361 $BaSO_4$.
17. 0,2701 g gaben 0,1635 $BaSO_4$.
18. 0,2871 g gaben 0,1865 $BaSO_4$.
19. 0,2290 g gaben 0,0365 H_2O und 0,3179 CO_2.
20. 0,3641 g verloren bei 135° 0,0071 H_2O und gaben 0,1194 $CaCO_3$.

Digitized by Google

21. 0,2181 g gaben 0,0636 H_2O und 0,3320 CO_2.
22. 0,2220 g gaben 0,0676 H_2O und 0,3435 CO_2.
23. 0,3225 g bei 120° getrocknet gaben 0,2163 $BaSO_4$.

In der soeben uns zukommenden, mit gröfstem Fleifse verfafsten Broschüre von Reverdin und Nölting: „über die Constitution des Naphtalins“ (Genf 1880) wird dem β-Dinitronaphtalin (S. 20) die Formel $\alpha_1 = \alpha_1$, d. h.:



beigelegt. Unsere Versuche widersprechen dieser Formel (Nr. 1), machen vielmehr die Formel Nr. 2 sehr wahrscheinlich.

St. Petersburg. Technologisches Institut.

Mittheilungen aus dem Laboratorium des Owens College, Manchester.

(Eingelaufen den 24. Januar 1880.)

1. Studium gewisser Fälle von Isomorphismus;

von *H. Baker.*

(Hierzu Tafel I, Figur 1 bis 6.)

Marignac hat gezeigt, dafs bei den Doppelfluoriden und Oxyfluoriden die Gruppen $\overset{IV}{M}F_4$, $\overset{V}{M}OF_3$ und $\overset{VI}{M}O_2F_2$ als isomorph betrachtet werden müssen, insofern sie sich mit basischen und anderen Fluoriden zu Doppelsalzen verbinden, die eine ähnliche Zusammensetzung und identische Krystallform haben.

Digitized by Google

Folgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung einiger dieser isomorphen Salze *):

IV MF_4	V MOF_3	VI MO_2F_2
$3\,NH_4F . HF . SnF_4$	$3\,NH_4F . HF . NbOF_3$	
:	$2\,NH_4F . NbOF_3$	$2\,NH_4F . WO_2F_2$
$2\,NH_4F . TiF_4$ aq.	$2\,KF . NbOF_3$. aq.	$2\,KF . WO_2F_2$. aq.
ZnF_2TiF_4 . 6 aq.	$ZnF_2 . NbOF_3$ 6 aq.	
$ZnF_2 . SiF_4$. 6 aq.		
$ZnF_2 . SnF_4$ 6 aq.		
$CuF_2 . TiF_4$. 4 aq.	$CuF_2 . NbOF_3$. 4 aq.	$CuF_2 . WO_2F_2$. 4 aq.

Bei der Reihe $3\,MF . R(OF)_4$, in die auch ein von Bolton beschriebenes Uransalz mit eingeschlossen sein sollte, nimmt Marignac an, dafs Körper, die einander ähnliche, obgleich verschiedenen Krystallsystemen angehörige Formen zeigen, als isomorph betrachtet werden müssen. Nach C. Bolton scheidet sich das Kaliumfluoxyuranat aus einer heifs gesättigten Lösung in aus kleinen Krystallen bestehenden Krusten ab, auf denen sich gröfsere, wohl ausgebildete prismatische Krystalle bilden, die dem monoklinischen System angehören, während die durch freiwillige Verdunstung der Lösung erhaltenen Krystalle tetragonal sind. Gemäfs dieser Feststellung der Krystallformen dieses Körpers **) mufs er als dimorph betrachtet werden, welche Eigenschaft keinem der Salze von der Reihe $3\,MF . R(OF)_4$ zukommt. Ferner weist das Verhältnifs der Axen und die Krystallformen der quadratischen Krystalle, wie sie in Wurtz's Dictionnaire de Chimie (von Bolton?) gegeben werden, nämlich $a : c = 1 : 2{,}0815$ und die Formen m ($= \infty P$) und p ($= 0P$) keine äufsere Analogie der Form mit dem Octaëder oder diesem nahe verwandten Formen des regulären Systems auf, wie sie bei dem Salze $3\,NH_4F . TiF_4$

*) Marignac, Archives d. scienc. phys. et nat. 23, 1865; Annales chim. phys. [4] 8, 5, 49; diese Annalen 135, 49.

**) Zeitschrift f. Chemie u. s. w. f. 1866, 353.

Digitized by Google

von Marignac beobachtet wurde. Aus diesen Gründen schien es wünschenswerth, das Kaliumfluoxyuranat nochmals der Untersuchung zu unterwerfen, um zu entscheiden, ob es irgend welche krystallographische Eigenschaften mit den in Bezug auf die Zusammensetzung correspondirenden Salzen, welche von Marignac beschrieben wurden, gemein habe, und zugleich seine Wirkung auf polarisirtes Licht festzustellen.

Folgende Tabelle giebt die Zusammensetzung dieser Salze:

1) $3 KF . NbOF_3$.
2) $3 NH_4F . NbOF_3$.
3) $3 NH_4F . SiF_4$.
4) $3 NH_4F . ZrF_4$.
5) $3 KF . ZrF_4$.
6) $3 NH_4F . TiF_4$.
7) $3 KF . U_2O_2F_2$.

Bei der Beschreibung des Salzes Nr. 1 sagt Marignac *): „diese Krystalle haben genau das Aussehen von Würfeln. Aber die optische Untersuchung zeigt, dafs sie weder dem tesseralen noch dem quadratischen System angehören. Uebrigens sind die Winkel nicht genau rechte, sondern variiren von 90° bis 90°30′; in Folge dessen war es mir unmöglich, das Krystallsystem zu bestimmen. . . . . Die Formel dieses Salzes, dessen Form sich nicht merkbar von einem Würfel unterscheidet, ist analog der des basischen Kaliumfluozirconates, $3 KF . ZrF_4$ (Nr. 5), das in regulären Octaëdern krystallisirt, sowie der des Ammoniumfluotitanats und des Ammoniumfluosilicats (Nr. 6 und Nr. 3), beide in quadratischen Prismen oder Nr. 3 vielleicht in Würfeln krystallisirend.“

Ueber Nr. 2 lesen wir weiter: „dieses Salz tritt in kleinen, vollkommen durchsichtigen Würfeln oder Octaëdern, oder noch häufiger in Cubooctaëdern auf. Die Winkel sind genau die

*) Ann. chim. phys. [4] 8, 29.

Digitized by Google

des regulären Systems und sie (die Krystalle) sind einfach brechend .... Die Krystallform dieses Salzes ist genau dieselbe wie die des basischen Ammoniumfluozirconates $3\,NH_4F\,.\,ZrF_4$ (Nr. 4). Sie ist vielleicht auch dieselbe wie die des basischen Ammoniumfluotitanates (Nr. 6); denn dieses Salz krystallisirt in Würfeln oder dem Würfel sich stark nähernden Prismen. Aufserdem giebt die Vergleichung dieses Salzes (Nr. 2) mit dem correspondirenden Kaliumsalz (Nr. 1) ein neues Beispiel, das den über Isomorphismus in zwei verschiedenen Krystallsystemen schon bekannten hinzuzufügen ist."

Kaliumfluoxyniobat, $3\,KF\,.\,NbOF_3$ (Nr. 1). — Durch Schmelzen von tantalfreiem Nioboxyd mit einem Ueberschufs von saurem Kaliumfluorid und Krystallisiren der geschmolzenen Masse aus heifsem Wasser wurden kleine würfelförmige Krystalle erhalten.

Bei der Analyse wurden von 0,1884 g Substanz 0,0728 Nb_2O_5 und 0,1437 K_2SO_4 erhalten, und 0,3242 g einer anderen Darstellung gaben 0,1255 Nb_2O_5 und 0,2472 K_2SO_4.

Diese Resultate stimmen mit Marignac's Formel (1) überein.

	Berechnet	Gefunden	
Nb	27,57	27,11	27,16
K	34,31	34,24	34,24.

Die cubischen oder zu rectangulären Tafeln und Prismen verzerrten Krystalle waren ohne alle Einwirkung auf polarisirtes Licht, so dafs sie zu dem regulären System gehören müssen und folglich mit dem folgenden Ammoniumsalz isomorph sind, was nicht mit Marignac's Beobachtungen im Einklang steht.

Ammoniumfluoxyniobat, $3\,NH_4F\,.\,NbOF_3$ (Nr. 2). — Durch Auflösen von wasserhaltigem Nioboxyd, das durch Fällen einer Lösung von Kaliumniobat mit Ammoniak erhalten worden war, in Flufssäure und Hinzufügen von Ammoniumfluorid darge-

Digitized by Google

stellt. Die Krystalle, Octaëder und Cubooctaëder, waren ohne Wirkung auf polarisirtes Licht.

Bei der Analyse des Salzes wurden von 0,1894 g 0,0902 Niobpentoxyd erhalten, entsprechend 33,41 pC. Nb, während die Formel 33,83 pC. verlangt.

Ammoniumfluosilicat, $3\,NH_4F\,.\,SiF_4$ (Nr. 3). — Dieses Salz wurde dargestellt durch Eindampfen einer Lösung von normalem octaëdrischen Ammoniumfluosilicat mit Ammoniumfluorid bis zum Beginn der Krystallisation. Es schieden sich lange prismatische Krystalle aus, quadratisch und doppelbrechend.

Die Analyse ergab 13,61 pC. Si und 62,75 pC. F, während die berechnete Menge von Si und F = 13,07 pC. und 61,75 pC. ist.

Kaliumfluozirkonat, $3\,KF\,.\,ZrF_4$ (Nr. 5). — Die für die Darstellung dieses und des nächsten Salzes benutzte Zirkonerde wurde durch Ueberführen in das normale Kaliumfluozirkonat und Umkrystallisiren desselben gereinigt. Die mit Kaliumfluorid im Ueberschufs versetzte Lösung dieses Salzes in Wasser setzte kleine glänzende octaëdrische Krystalle ab, die einfache Brechung besafsen. Der durch die Analyse gefundene Procentgehalt von Zirkon und Kalium differirte um — 0,83 pC. und — 0,08 pC. von dem aus der Formel berechneten.

Ammoniumfluozirkonat, $3\,NH_4F\,.\,ZrF_4$ (Nr. 4). — Die aus dem vorhergehenden Salze dargestellte Zirkonerde wurde in Fluorwasserstoffsäure gelöst, Ammoniumfluorid und zuletzt bis fast zur Neutralisation Ammoniak zugefügt. Es wurden octaëdrische, einfach brechende Krystalle erhalten, deren Analyse 31,88 pC. Zr ergab, statt der von der Formel verlangten Menge von 32,51 pC.

Ammoniumfluotitanat, $3\,NH_4F\,.\,TiF_4$ (Nr. 6). — Aus Rutil dargestellte Titansäure wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst, aus der kalten verdünnten Lösung mit Ammoniak gefällt und dann in Flufssäure gelöst, Ammoniumfluorid zu-

Digitized by Google

gefügt und mit Ammoniak fast neutralisirt. Die Krystalle dieses Salzes zeigten oft dendritische Form, hatten aber rechtwinklige Flächen. Sie wirken nur wenig auf polarisirtes Licht; bei Anwendung eines Seleniten war die Wirkung deutlicher, jedoch durchaus nicht so lebhaft wie bei dem basischen Ammoniumfluosilicat. Die Analyse ergab 21,71 pC. Ti statt der berechneten 21,12 pC.

Kaliumfluoxyuranat, $3KF.UO_2F_2$ (Nr. 7). — Nach Bolton bewirkt Kaliumfluorid in einer Lösung von Urannitrat einen schweren citronengelben Niederschlag, der durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser rein erhalten werden könne. Man thue gut, bei der Darstellung des Salzes einen Ueberschufs von Kaliumfluorid zuzufügen, da das Salz in Urannitrat löslich sei. Bei der Krystallisation des so erhaltenen Salzes aus reinem Wasser oder aus einer Lösung von saurem Kaliumfluorid (nicht mehr als 13 pC. enthaltend) werden immer tafelförmige trikline Krystalle gebildet, während aus einer fast gesättigten Lösung von saurem Kaliumfluorid sich ein Salz in ganz kleinen quadratischen Krystallen abscheidet. Ferner wird durch Hinzufügen von Kaliumfluorid zu einer Lösung von Urannitrat in nicht zur Bildung eines Niederschlags hinreichender Menge oder durch Umkrystallisiren eines der beiden vorhergehenden Salze aus Wasser, das etwas Urannitrat enthält, monoklinische Krystalle erhalten, so dafs demnach drei verschiedene Kaliumfluoxyuranate existiren.

A. *Quadratisches Kaliumfluoxyuranat* (Taf. I, Fig. 1 bis 3). — Die Form dieser Verbindung variirt beträchtlich, je nach der Darstellungsmethode. Folgende Formen treten auf: $2P\infty$; P; $\infty P\infty$ und $0P$. Der Typus ist immer pyramidal; einzelne Krystalle (Fig. 1) $2P\infty$; $\infty P\infty$ und P; $0P$ untergeordnet. Durchdringungskrystalle werden am häufigsten ge-

Digitized by Google

bildet; die Zwillingsebene ist $P\infty$. Fig. 2 zeigt einen Durchdringungszwilling von $2P\infty$ und Fig. 3 einen Drilling von P; $2P\infty$; durch die Lage der Zwillingsebene und die Länge der Verticalaxe, die fast gleich den andern ist, fallen die P-flächen der drei Individuen fast in eine und dieselbe Ebene und die Krystalle erscheinen als ein Octaëder mit einem einspringenden Winkel in der Mitte jeder Kante $b : c = 1{,}000 : 0{,}992$.

		Berechnet	Gefund. Mittel
$2P\infty : 2P\infty$ (Endkantenw.)	$= (201) : (201)$	101°52′	101°49′
$2P\infty : P$	$= (201) : (111)$	140°56′	140°33′
$2P\infty : 2P\infty$ (Seitenkantenw.)	$= (201) : (20\bar{1})$	126°36′	126°51′
$2P\infty : \infty P\infty$	$= (201) : (100)$	153°18′	153°3′
$2P\infty : 2P\infty$ (Poleckenw.)	$= (201) : (\bar{2}01)$	53°24′	53°13′
$P : P$ (Endkantenw.)	$= (111) : (1\bar{1}1)$	109°41′	109°34′.

Die Krystalle sind immer äufserst klein, haben aber glatte und glänzende Flächen; sie sind gelb gefärbt und zeigen kaum Fluorescenz. Ihre Löslichkeit in der Mutterlauge ist sehr unbedeutend und nimmt mit der Menge des in derselben enthaltenen sauren Kaliumfluorids ab. Sie lösen sich sehr langsam in kaltem Wasser, können aber unverändert aus heifsem Wasser umkrystallisirt werden. Spec. Gewicht (bei 20°) = 4,263.

Die Analyse des quadratischen Kaliumfluoxyuranats $3KF \cdot UO_2F_2$ wurde in folgender Weise ausgeführt. 1) Nach Entfernung des Fluors durch Erhitzen mit Schwefelsäure wurde das Uran als Phosphat abgeschieden und als solches gewogen; aus dem Filtrat wurde die Phosphorsäure als Ferriphosphat ausgefällt und das Kalium als Sulfat gewogen. 2) Das Fluor wurde als Calciumfluorid niedergeschlagen, nachdem das Uran als Ammoniumuranat entfernt war. Das Salz ist vollkommen wasserfrei.

0,779 g Substanz gaben 0,5802 $P_2O_5 \cdot 2UO_3$ und 0,4109 K_2SO_4.

1,084 g „ „ 0,4315 CaF_2.

Digitized by Google

	Berechnet für $3KF . UO_2F_2$	Gefunden
K	24,24	23,68
U (= 240)	49,56	49,78
F	19,58	19,37
O	6,62	
	100,00.	

B. *Triklinisches Kaliumfluoxyuranat* (Taf. I, Fig. 4 u. 5). — Obgleich dieses Salz in Krystallen von ansehnlicher Gröfse erhalten werden kann, geben doch die Flächen fast immer mehrfache Reflectionsbilder. Aufserdem zeigt ihre Wirkung auf polarisirtes Licht, dafs sie fast immer aus mehreren, sich oft auf nicht einfache Weise durchdringenden Individuen bestehen. Aus diesen Gründen war es unmöglich, eine vollständig befriedigende Bestimmung der Krystallform zu machen; nachfolgende Bestimmungen mögen dienen, bis besser gebildete Krystalle zur Verfügung stehen. Ein kleiner einzelner Krystall von prismatischem Typus und mit vollkommenen Flächen (Fig. 4) lieferte die folgenden Resultate bei der Messung, welche zeigen, dafs er dem triklinischen System angehört. Beobachtete Formen sind : $\infty\bar{P}\infty$ (100); $\infty\breve{P}\infty$ (010); 0P (001); +P $(1\bar{1}\bar{1})$; ∞P $(1\bar{1}0)$; ein anderer ähnlicher Krystall enthielt auch die Formen $+\frac{1}{2}\bar{P}'\frac{1}{2}$ $(12\bar{2})$ und $+\frac{1}{2}\bar{P}\frac{1}{4}$ $(1\bar{4}\bar{2})$.

$$\breve{a} : \bar{b} : c = 1,000 : 1,591 : 0,904; \quad \alpha = 72^\circ 38'; \quad \beta = 116^\circ 23'; \quad \gamma = 111^\circ 57'.$$

		Berechnet	Gefunden
{ $\infty\bar{P}\infty : \infty\breve{P}\infty$	$= (100) : (010)$	101°15′	101°15′*
{ $\infty\bar{P}\infty : \infty P$	$= (100) : (1\bar{1}0)$	146°36′	147°30 (annähernd)
$\infty\bar{P}\infty : 0P$	$= (100) : (001)$	114°48′	114°48′*
$\infty\breve{P}\infty : 0P$	$= (010) : (001)$	79°25′	79°25′*
$+P : \infty\bar{P}\infty$	$= (1\bar{1}\bar{1}) : (100)$	114°10′	114°10′*
$+P : \infty\breve{P}\infty$	$= (1\bar{1}\bar{1}) : (010)$	99°25′	99°25′*
{ $0P : (+P)$	$= (001) : (\bar{1}11)$	120°30′	120°51′
{ $+P : \infty P$	$= (1\bar{1}\bar{1}) : (1\bar{1}0)$	119°32′	119°34′

Digitized by Google

	Berechnet	Gefunden
$\left\{+\frac{1}{2}\bar{P}'\frac{1}{2} : \infty\breve{P}\infty = (12\bar{2}) : (010)\right.$	134°31′	133°29′
$\left.+\frac{1}{2}\bar{P}'\frac{1}{2} : +\frac{1}{2}\bar{P}\frac{1}{4} = (12\bar{2}) : (1\bar{4}\bar{2})\right.$	93°31′	94°00′ (annähernd)
$\left\{(+\frac{1}{2}\bar{P}'\frac{1}{2}) : 0P = (1\bar{2}2) : (001)\right.$	139°23′	140°00′ (annähernd)
$\left.+\frac{1}{2}\bar{P}'\frac{1}{2} : \underline{+}P = (12\bar{2}) : (1\bar{1}\bar{1})\right.$	120°54′	120°20′.

Die gewöhnliche Form der Krystalle jedoch ist die dünner hexagonaler Tafeln, die durch das Vorherrschen der Brachypinakoïde aus der obigen Form entstehen (Fig. 5). Diese tafelförmigen Krystalle sind fast immer in complicirter Weise verwachsen, gewöhnlich einander durchdringend, manchmal in sechsstrahlige Rosetten gruppirt; Messungen waren nicht möglich. Die Krystalle sind vollkommen stabil und können aus reinem Wasser oder einer verdünnten Lösung von saurem Kaliumfluorid umkrystallisirt werden. Gröfsere Krystalle zeigen deutliche Fluorescenz; das spec. Gewicht ist (bei 20°) 4,379. Bei der Analyse wurde folgendermafsen verfahren: Das Salz wurde zur Austreibung des Fluors mit Schwefelsäure erhitzt und aus der Lösung das Uran durch Kochen mit Ammoniumsulfid abgeschieden. Der schwarze Niederschlag (Uranoxyd und Schwefel) wurde nach dem Abfiltriren und Auswaschen in Salpetersäure gelöst und wieder mit Ammoniumsulfid gefällt, der Niederschlag getrocknet, stark geglüht und das schwarze Oxyd U_2O_5 gewogen. Aus dem Filtrat wurde das Kalium durch Eindampfen zur Trockne und Glühen als Sulfat erhalten und daraus sein Gewicht berechnet.

0,8967 g Substanz gaben 0,4177 K_2SO_4 und 0,5563 U_2O_5;
1,040 „ „ „ 0,399 CaF_2;
1,060 „ „ „ 0,3965 CaF_2 und
0,8908 „ „ „ 0,4156 K_2SO_4 und 0,5520 U_2O_5.

Das Mittel einer Anzahl vorläufiger Analysen von einigen Darstellungen war für K 20,97 pC. und für U 53,32 pC., wobei jedoch das Uran nur einmal mit Ammoniumsulfid gefällt worden war.

Digitized by Google

	Berechnet für $5KF.2UO_2F_2$	Gefunden	
K	21,49	20,91	20,95
U	52,73	53,18	53,10
F	18,75	18,67	18,20
O	7,03	—	—
	100,00.		

Das einzige Doppelfluorid, dem dieses in Bezug auf die Zusammensetzung analog ist, ist $5NaF.2ZrF_4$, das Marignac*) beschrieben hat und das tafelförmige monokline Krystalle bildet. Dafs diese beiden Salze nicht isomorph sind, kann nicht befremden, da einerseits die Kalium- und Natriumsalze gewöhnlich nicht isomorph sind und andererseits dasselbe auch bei den in chemischer Hinsicht nahe verwandten Fluozirkonaten und Doppelfluoriden der Fall ist.

C. *Monoklinisches Kaliumfluoxyuranat* (Taf. I, Fig. 6). — Dieses Salz fluorescirt sehr deutlich grün. Die Flächen der Krystalle sind gewöhnlich rauh oder leicht gekrümmt und in Folge dessen die Messungen nur annähernd. Der Typus ist horizontal prismatisch durch das Vorherrschen des Orthopinakoïds und der Domen; beobachtete Formen:

$$\infty \bar{P} \infty;\ \infty P \infty;\ +\bar{P}\infty;\ -\bar{P}\infty;\ \infty P.$$

		Mittel	Wahrsch. Fehler
$\infty \bar{P} \infty : -\bar{P} \infty$	$= (100) : (101)$	$= 148^0 10'$	$\pm 26'$
$\infty \bar{P} \infty : +\bar{P} \infty$	$= (100) : (10\bar{1})$	$= 125^0 47'$	$\pm 23'$
$\infty \bar{P} \infty : \infty P$	$= (100) : (110)$	$= 140^0 0'$	$\pm 7'$

daher $\bar{a} : b : c = 1{,}000 : 0{,}918 : 1{,}065$ und $\beta = 66^0 0'$.

Das spec. Gewicht der Krystalle ist (bei 20°) = 4,108; ihre Lösung in warmem Wasser scheidet sie bei freiwilliger Verdunstung unverändert ab. Es wurde auf dieselbe Weise analysirt wie das vorhergehende Salz. Das Wasser wurde durch Erhitzen mit Bleioxyd und Sammeln in einer Chlorcalciumröhre bestimmt.

*) Ann. chim. phys. [3] 60, 257.

Digitized by Google

0,625 g Substanz gaben 0,1946 K_2SO_4; das Uran wurde als Phosphat abgeschieden.

0,580 g Substanz gaben 0,1813 CaF_2.

1,0458 g " " 0,3196 "

0,9824 " " " 0,0427 H_2O.

Zweite Darstellung.

0,899 g Substanz gaben 0,0383 H_2O.

0,7367 " " " 0,5086 U_3O_8 und 0,2274 K_2SO_4.

0,8335 " " " 0,2620 CaF_2.

	Berechnet für $3KF.2UO_2.F_2.2H_2O$	Gefunden		
K	14,14	13,97	—	13,86
U	57,82	—	—	58,53
F	15,99	15,10	14,87	15,30
O	7,71	—	—	—
H_2O	4,34	4,35	—	4,31.
	100,00.			

Es existirt kein diesem Salze correspondirendes Doppelfluorid oder Oxyfluorid.

Das von C. Bolton analysirte Salz war, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, das quadratische, aber es ist kein Zusammenhang zwischen den hier beschriebenen Formen und den in Würtz's Dictionaire*) gegebenen Daten sichtbar; und da Bolton nicht angiebt, ob die Formel $3KF.UO_2F_2$ auch den „wohlausgebildeten monoklinischen Prismen" angehört, so darf man wohl in Bezug auf ihre Zusammensetzung einige Zweifel hegen. Der Darstellungsmethode nach sollte man vermuthen, dafs es das oben beschriebene trikline Salz sei; aus den Angaben in Würtz's Dictionaire*) ist jedoch keine Analogie der Form ersichtlich.

*) „Die monoklinischen Formen zeigen $p = 0P$, $m = \infty P$, $o' = -P\infty$, $a' = +P\infty$. Verhältnifs der Axen 1,375 : 1 : 3,477; Neigung der Axen = 99°40'. Winkel po = 77°0'; pm = 82°14; ma' = 72°50'. Bei den quadratischen Krystallen ist das Verhältnifs der Axen 1 : 2,0815 und die beobachten Flächen sind m und p."

Digitized by Google

Ammoniumfluoxyuranat. — **Bolton** hat auch ein Ammoniumsalz beschrieben, das er durch Verdunsten einer Lösung von Ammoniumuranat in Flufssäure über Schwefelsäure erhalten hatte, aber nicht analysirte. Die Aehnlichkeit der Krystallform dieses Salzes mit der des quadratischen Kaliumsalzes ist sehr auffallend und fast überzeugend dafür, dafs sie isomorph sind und folglich analoge Zusammensetzung haben. Es schien deshalb wünschenswerth zu entscheiden, ob diefs wirklich der Fall sei. Das Salz läfst sich auf ähnliche Weise darstellen wie das quadratische Kaliumfluoxyuranat, mit dem Unterschied jedoch, dafs schon durch eine verhältnifsmäfsig geringe Menge sauren Ammoniumfluorids aus einer Lösung von Urannitrat sofort das quadratische Salz gefällt wird. Wahrscheinlich beruht diefs darauf, dafs die Ammoniumsalze, welche dem triklinischen und rhombischen Kaliumfluoxyuranat entsprechen würden, nicht existenzfähig sind. Die Flächen der Krystalle sind immer sehr rauh und matt durch zahlreiche hervorspringende Kanten; Zwillinge wie Fig. 3 sind häufig; aber sie haben gewöhnlich 0P-Flächen an allen Endkantenwinkeln; der Poleckenwinkel beträgt zwischen 71 und 72°; andere Messungen waren nicht möglich. Spec. Gewicht bei 20° = 3,186.

Das Fluor wurde wie im Kaliumsalz, das Ammoniak durch Destillation und das Uran durch einfaches Glühen bestimmt.

1. 0,7786 g Substanz brauchten 5,23 ccm HCl (1 ccm äquivalent 0,01899 NH_4).
2. 0,6414 g Substanz hinterliefsen 0,4258 U_2O_5; nach dem Umkrystallisiren gaben
3. 0,2686 g 0,4178 U_2O_5.
4. 0,6241 g lieferten 0,4178 U_2O_5; 0,6611 g gaben 1,0187 $2NH_4Cl.PtCl_4$ und 0,0054 Pt; 0,6524 g gaben 0,2935 CaF_2.

	Berechnet für $3NH_4F.UO_2F_2$	Gefunden			
U	57,02	—	56,90 57,18	56,46 57,24	57,39
NH_4	12,86	12,75	—	—	12,56
F	22,52	—	—	—	21,90
O	7,60	—	—	—	—
	100,00.				

Digitized by Google

Dieses Salz correspondirt also genau mit dem quadratischen Kaliumfluoxyuranat in der Zusammensetzung sowohl wie in der Krystallform und ist folglich ein anderes Glied der allgemeinen Gruppe $3 MF . R(OF)_4$.

	Krystallaxen alle unter rechten Winkeln	b : c	Brechung
1.	$3 KF . NbOF_3$	= 1,0 : 1,0	einfach
2.	$3 NH_4F . NbOF_3$	= 1,0 : 1,0	einfach
3.	$3 NH_4F . SiF_4$	= 1,0 : ?	doppelt
4.	$3 NH_4F . ZrF_4$	= 1,0 : 1,0	einfach
5.	$3 KF . ZrF_4$	= 1,0 : 1,0	einfach
6.	$3 NH_4F . TiF_4$	= 1,0 : 1,0 (nahezu)	doppelt
7.	$3 KF . UO_2F_2$	= 1,0 : 0,992	doppelt
8.	$3 NH_4F . UO_2F_2$	= 1,0 : 0,992 (annähernd)	doppelt

Es ist auch möglich, dafs das Salz $3 NH_4F . WO_3$, welches von Marignac*) als reguläre Octaëder bildend beschrieben wird und das Salz $12 NH_4F . V_2O_5 . 2 VOF_3$, das ich**) beschrieben habe und von dem ich fand, dafs es Pyramiden bildet, die fast die Winkel des Octaëders haben, zu dieser Gruppe von Verbindungen gehören. Ihre chemischen Analogien sind allerdings nicht aus dem Verhältnifs von 3 : 1, in dem das Ammonium zu dem Metalle steht, ersichtlich; fassen wir aber die Aehnlichkeit der Krystallform ins Auge, so mufs zugegeben werden, dafs ein solcher Zusammenhang mindestens wahrscheinlich ist und dafs die Verwandtschaft eben so einfach wäre, wie die zwischen den beiden vollkommen isomorphen Salzen $3 NH_4F . NbOF_3$ und $3 KF . ZrF_4$.

Es besteht so unter allen diesen Salzen eine sehr nahe äufsere Analogie der Form, ausgenommen $3 KF . NbOF_3$ und $3 NH_4F . SiF_4$, an denen keine pyramidalen Flächen beobachtet worden sind. Bei der optischen Prüfung findet man jedoch,

*) Ann. chim. phys. [3] 60.

**) Journ. chem. soc. 1878, vol. 33, p. 392.

dafs sie verschieden sind, indem die einen einfach, die anderen doppelt brechend wirken. Nun wurde aber von Marignac gezeigt, dafs viele Körper, die in chemischer Beziehung analog sind, in einander ganz gleichenden Formen krystallisiren, die nichtsdestoweniger verschiedenen Krystallsystemen angehören. Aufserdem zeigten Sénarmont *) und H. Topsöe und C. Christiansen **), dafs bei isomorphen Körpern eine Verwandtschaft zwischen der Zusammensetzung, der Krystallform und den optischen Eigenschaften nicht immer wahrzunehmen ist. Wenn nun einige chemisch analoge Körper, die zu demselben Krystallsystem gehören und sich in Bezug auf die Krystallgestalt nur durch kleine Winkelverschiedenheiten unterscheiden und deshalb als isomorph zu betrachten sind, sehr verschiedene optische Eigenschaften haben, sollten wir da nicht auch andere in Bezug auf die chemische Zusammensetzung analoge Körper als isomorph betrachten, obgleich sie wegen kleiner Differenzen in der Gröfse der Flächenwinkel, oder wegen der Verschiedenheit ihrer optischen Eigenschaften in verschiedene Krystallsysteme gestellt werden?

---

2. Ueber das Atomgewicht des Tellurs;

von *W. L. Wills.*

Vorliegende Untersuchung wurde unternommen, einestheils um die Richtigkeit des jetzt angenommenen Atomgewichts des Tellurs zu prüfen und anderntheils um festzustellen, ob die in Mendelejeff's Classification der Elemente ge-

---

*) Ann. chim. phys. (1851) [3] 33, 391.

**) Jahresbericht für Chemie u. s. w. 1873, 163.

Digitized by Google

wählte Stellung des Tellurs mit der aus dem wirklichen Atomgewicht folgenden übereinstimmt.

Berzelius und v. Hauer erhielten das Atomgewicht des Tellurs zu 127,955 und 127,74, während es nach der Stellung im System der Elemente ein zwischen dem des Jods = 126,53 und dem des Antimons = 122 liegendes Atomgewicht haben müfste. Mendelejeff bezeichnet dasselbe als 125. Die durch meine Experimente erhaltenen Resultate stimmen genau mit denen von Berzelius und v. Hauer, wonach dem Tellur ein höheres Atomgewicht zukommt, als dem Jod, das deshalb in Mendelejeff's System vor das Tellur zu stellen ist.

Zur Darstellung von reinem Tellur wurde folgende Methode eingeschlagen. Das pulverisirte rohe Tellur wurde mit seinem dreifachen Gewicht von trockenem Natriumcarbonat und eben so viel Schwefel in einem Porcellantiegel gemischt, dieser in einen Thontiegel gesetzt und die Masse dann in einem kleinen Ofen geschmolzen. Dieselbe wurde nach dem Erkalten mit kochendem Wasser ausgezogen, wobei ein schwarzer Rückstand, bestehend aus den Sulfiden von Wismuth, Kupfer u. s. w. hinterblieb. Die tief braune Flüssigkeit konnte die Sulfosäuren von Selen, Arsen, Antimon und Zinn und das Tellur als Natriumthiotellurit Na_2TeS_3 enthalten. Nachdem das Filtrat durch Abdampfen concentrirt war, wurde es mit Essigsäure angesäuert, welche die Sulfide von Tellur, Zinn u. s. w. ausfällte. Der erhaltene Niederschlag bestand hauptsächlich aus Tellurdisulfid und war fast schwarz. Nach der Filtration wurde er gut mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen, dann in eine Schale gebracht und mit starker Salpetersäure oxydirt, welche die Sulfide rasch unter Abscheidung von Schwefel auflöst. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft, wobei Telluroxyd gemischt mit Schwefel zurückblieb. Dasselbe wurde zweimal mit starker Salzsäure behandelt, um die Salpetersäure auszutreiben, schliefslich mit starker Salz-

Digitized by Google

säure im Ueberschuſs versetzt und filtrirt. Die so erhaltene hochgelbe Lösung wurde concentrirt, in eine Kochflasche gebracht, erwärmt und nach und nach Natriumsulfit zugefügt und das Ganze tüchtig umgeschüttelt. Auf diese Weise wird ein schwarzer, fein vertheilter Niederschlag von Tellur erhalten und zugleich das etwa in der Lösung enthaltene Selen mit ausgefällt. Der Niederschlag wurde vollständig ausgewaschen, zuerst mit verdünnter Salzsäure, schlieſslich mit Wasser und bei 110° getrocknet. Um ihn von Selen und Schwefel zu befreien wurde er mit dem Fünffachen seines Gewichts an reinem Kaliumcyanid in einem Porcellantiegel gemischt, der mit einem für eine Gasleitungsröhre bestimmten durchbohrten Deckel versehen war. Die Schmelzung wurde in einem kleinen Ofen ausgeführt und während der ganzen Operation bis zum vollständigen Erkalten ein Leuchtgasstrom durch den Tiegel geleitet. Durch Zufügen von Wasser zu der Schmelze erhält man eine tief weinrothe Lösung, die zuerst einiges Tellur als feines Pulver ausfällen läſst und in einer Kochflasche beim Stehen das übrige theils in Gestalt langer nadelförmiger Krystalle, theils als feines amorphes Pulver ausscheidet. Wenn die Luft vollständig freien Zutritt hat, wie in einem weithalsigen Gefäſs, oder wenn man Luft durch die Lösung leitet, setzt sich alles Tellur in amorpher Form ab. Beide Modificationen sind unlöslich in Salzsäure und in Schwefelkohlenstoff. Das Tellur wurde schlieſslich abfiltrirt, vollständig mit Wasser gewaschen und im Luftbade getrocknet. Bei dem obigen Proceſs gehen Selen und Schwefel als Selenio- und Thiocyanate in Lösung, während das Tellur als Kaliumtellurid darin enthalten ist, dessen Lösung sich an der Luft unter Abscheidung von Tellur zersetzt. Die letzte Reinigung bestand in der Destillation des so erhaltenen Tellurs in einem Strome von Wasserstoff. Das Gas passirte zuerst durch mehrere Waschflaschen, von denen die beiden

Digitized by Google

ersten (a, b) Silbernitrat, die nächste (c) Aetznatron, die letzten beiden (d, e) ausgekochte Schwefelsäure enthielten; dann wurde es über mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein und zuletzt über rothglühendes Platinschwarz geleitet. Das Tellur wurde in ein Porcellanschiffchen gebracht und dieses in eine leicht geneigte, mit dem Wasserstoffapparat verbundene Verbrennungsröhre gesetzt. Nun wurde zuerst ein Strom von Wasserstoff während einiger Stunden durch die Röhre geleitet und dann das Tellur allmählig erhitzt. Es schmolz zu einer metallisch aussehenden Masse und verflüchtigte sich bei stärkerem Erhitzen in gelben Dämpfen, welche sich an den kühleren Theilen der Röhre verdichteten. Ein kleiner Theil setzte sich in langen Nadeln ab, das Uebrige als eine metallisch glänzende Masse, die nach dem Erstarren eine krystallinische Oberfläche zeigte. Es blieb nur ein geringer Rückstand, wogegen bei der zweiten Destillation nichts von einem solchen zu bemerken war.

Das destillirte Tellur wurde zum Zwecke der Bestimmungen zum zweiten Mal mit Kaliumcyanid in einem Strome von Wasserstoff geschmolzen und das Kaliumtellurid mit Wasser ausgezogen, die Lösung dann durch Kochen von Luft so viel als möglich befreit und das Tellur darauf in zwei Portionen gesammelt: (A) auf dem Filter zurückgeblieben, (B) aus dem Filtrat abgeschieden. Das erhaltene Tellur wurde schliefslich noch einmal im Wasserstoffstrom destillirt; es wurde jedoch kein Unterschied zwischen dem ein- oder zweimal sublimirten oder den Portionen A und B gefunden.

Die angewandten Reagentien waren Wasser, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, die alle mit der gröfsten Vorsicht in Platingefäfsen gereinigt und kurz vor dem Gebrauch stets aus solchen umdestillirt wurden. — Von den benutzten Normalgewichten wurde das wahre relative Gewicht

vorher genau bestimmt; die Wage war mit besonderen Vorrichtungen zur Erhöhung ihrer Empfindlichkeit versehen.

Oxydation des Tellurs durch Salpetersäure.

Berzelius zeigte, dafs bei Anwendung von Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,25 (40 pC. Salpetersäure) das Tellur zu Dioxyd oxydirt wird, unter Bildung von nur ganz geringen Mengen von Trioxyd. Salpetersäure von der angegebenen Stärke löst bei gewöhnlicher Temperatur das Tellur schnell auf, während solche von 1,47 spec. Gewicht (83,5 pC.) in der Kälte keine Einwirkung darauf hat, beim Erwärmen im Wasserbade dagegen bis zu einem gewissen Punkt langsam einwirkt und dann das Tellur rasch oxydirt. Die gebildete Menge $TeO_3 . 3 H_2O$ wechselt je nach der Stärke der angewandten Säure. Bei der Anwendung von Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,25 ist die Reaction von der gewonnenen Menge Tellur abhängig.

Bei kleinen Quantitäten wird alles Tellur aufgelöst; bei gröfseren ist die Oxydation nicht vollständig, wie folgende mit derselben Gewichtsmenge Salpetersäure angestellten Versuche zeigen :

Versuch	Gewicht des Tellurs	Gewicht des nicht oxydirten Theils
I.	8,2548	0,88
II.	4,8067	0,0285
III.	2,6507	0,0005.

Die zur Darstellung von reinem Tellurdioxyd angewandte Methode war folgende : Reines Tellur wurde fein in einem Achatmörser zerrieben und nach dem Trocknen bei 100 bis 105° in einem Platintiegel gewogen. Starke oder mit Wasser gemischte Salpetersäure wurde dann ganz allmälig mittelst einer Pipette zugefügt und der Tiegel zur Vermeidung von Verlust durch Spritzen mit einem Uhrglase bedeckt. Nach Beendigung der Reaction wurde die Flüssigkeit auf dem

Digitized by Google

Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei das Uhrglas auf dem Tiegel gelassen wurde, damit es durch die sich condensirende und wieder zurückfliefsende Säure vollständig abgewaschen werden konnte. 1 ccm der Säure wurde schliefslich noch zugesetzt und das Ganze wieder zur Trockne verdampft. Der Tiegel wurde nun im Luftbad langsam auf 350° erhitzt, wobei ein allmäliger Verlust stattfand, entsprechend der Zersetzung des Hydrats $TeO_3 . 3 H_2O$ durch die Hitze.

Folgende Tabelle zeigt die Zunahme des Gewichts von 100 Th. Tellur:

	Temperatur	I.	II.
Zunahme in pC. bei	100°	48,5	49,9
	180°	35,6	36,2
	230°	31,6	32,9
	350°	25,3	26,5.

Bei dem ersten Versuch wurden deutliche Krystalle von $TeO_3 . 3 H_2O$ erhalten, deren allmälige Umwandlung in Tellurdioxyd vollkommen gesehen werden konnte. Das Dioxyd wurde endlich vorsichtig über einer Lampe erhitzt, bis das Gewicht constant geworden war. Das Telluroxyd ist kaum hygroskopisch.

Auf diese Weise wurden folgende Resultate erhalten (O = 15,96):

Versuch	Gewicht des Tellurs	Erhaltenes TeO_2	pC. Tellur	Atomgewicht	Fehler
I.	2,21613	2,77612	79,83	126,31	— 1,49
II.	1,45313	2,81542	80,04	128,03	+ 0,23
III.	2,67093	3,33838	80,01	127,73	— 0,07
IV.	4,77828	5,95748	80,21	129,34	+ 1,54
V.	2,65029	3,31881	79,98	127,59	— 0,21.

Mittleres Atomgewicht = 127,80.

Bei Nr. I wurde das Oxyd nur bis 350° erhitzt, wodurch die letzten Spuren von TeO_3 nicht zersetzt wurden; es wurde darauf geschmolzen, wobei ein geringer Verlust stattfand; das aus dem Gewichte des geschmolzenen Oxyds berechnete

Digitized by Google

Atomgewicht war 129,2. Bei IV und V war die Oxydation nicht vollständig; das Gewicht des nichtoxydirten Tellurs wurde durch Auflösen des Dioxyds mit Salzsäure, Waschen durch Decantiren und Wägen des bei 105° getrockneten Rückstands erhalten. Dieses Gewicht wurde von dem des gefundenen Oxyds und von dem des genommenen Tellurs abgezogen und das Atomgewicht aus den oben gegebenen corrigirten Zahlen abgeleitet. Bei Nr. IV wog der unlösliche Theil 0,02846 g, bei Nr. V 0,00044 g; in diesem letzten Falle hat der Fehler bei Vernachlässigung alles dieses nur auf die zweite Decimale Einflufs. Das Mittel dieser fünf Versuche giebt die Zahl 127,80 (mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,32), während das aus den drei Versuchen II, III und V abgeleitete Atomgewicht = 127,78 ist, mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,09.

Oxydation des Tellurs durch Königswasser.

Um die durch die unvollständige Oxydation des Tellurs mit Salpetersäure entstandenen Ungenauigkeiten zu vermeiden, wurde zunächst Königswasser als Oxydationsmittel angewandt und die Operation in einem Porcellangefäfs ausgeführt. Das Gewicht desselben nahm im Laufe eines Experiments um nicht mehr als $^1/_{10}$ mg ab.

Durch die Einwirkung von Königswasser auf Tellur wird eine Mischung von TeO_2 und $TeO_3 . 3H_2O$ gebildet. Das Tellur wird rasch aufgelöst; es wurde so lange Königswasser zugefügt, bis keine Einwirkung mehr stattfand, die Masse zur Trockne verdampft und der Rückstand noch zweimal mit Salpetersäure behandelt und wieder eingedampft. Beim Erhitzen auf eine höhere Temperatur entweichen salpetrige Dämpfe und beim Erhitzen im Luftbade und schliefslich über der Flamme bleibt reines Tellurdioxyd zurück. Es wurden so folgende Zahlen erhalten :

Digitized by Google

Versuch	Tellur	Erhaltenes TeO_2	pC. Tellur	Atom-gewicht	Fehler
I.	2,85011	3,56158	80,02	127,88	— 0,03
II.	3,09678	3,86897	80,04	128,00	+ 0,09
III.	5,09365	6,36612	80,01	127,77	— 0,14
IV.	3,26604	4,08064	80,04	127,98	+ 0,07.

Das Mittel aus diesen Zahlen giebt für das Atomgewicht des Tellurs 127,99 mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,053.

Versuch I, II und III wurden in einem Porcellantiegel, IV in einer Kochflasche ausgeführt, deren Hals in eine fast horizontale Lage gebracht worden war. Auf diese Weise konnte die Operation leicht ausgeführt werden, ohne Verlust befürchten zu müssen.

I und II wurden mit derselben Probe Tellur angestellt, das vorher im Wasserstoffstrom destillirt und in zwei Portionen gesammelt worden war; I wurde mit dem flüchtigeren, II mit dem weniger flüchtigen Theile ausgeführt. Alle vier Versuche wurden mit zweimal gereinigtem, I und II mit dem als A, III und IV mit dem als B bezeichneten Tellur ausgeführt.

Analyse von Tellurkaliumbromid.

Auch das von v. Hauer angewandte Tellurkaliumbromid wurde zu einigen Bestimmungen benutzt. Dasselbe wurde ähnlich wie es v. Hauer *) beschreibt dargestellt und die Analyse nach der von ihm angewandten Methode ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde eine gewogene Menge des wasserfreien Salzes in verdünnter Salpetersäure gelöst (starke Salpetersäure scheidet Brom ab) und mit einer Lösung von Silbernitrat gefällt, das Silberbromid längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure und schliefslich mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und auf gewöhnliche Weise gewogen.

*) Journal für praktische Chemie (1858) 73, 98.

Digitized by Google

Folgende Resultate wurden so erhalten :

(Ag = 107,66; Br = 79,75; K = 39,04.)

Versuch	K_2TeBr_6	erhaltenes AgBr	pC. Br	Atomgewicht	Fehler
I.	1,70673	2,80499	69,93	127,61	+ 0,78
II.	1,75225	2,88072	69,96	127,40	+ 0,57
III.	2,06938	3,40739	70,07	126,33	— 0,50
IV.	3,29794	5,43228	70,09	126,07	— 0,76
V.	2,46545	4,05742	70,03	126,72	— 0,11

Das Mittel dieser Bestimmungen ergiebt 126,83 für das Atomgewicht des Tellurs mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,198. Diefs ist etwas niedriger als die von v. Hauer und auch als die bei der Oxydation erhaltene Zahl. v. Hauer fand als Mittel von 5 Versuchen 69,92 pC. Br; der mittlere Procentgehalt, den ich erhielt, ist 70,02.

Die Versuche I. und IV. wurden mit einer zweimal, II., III. und V. mit einer dreimal krystallisirten Probe angestellt und immer nur die ausgebildeten Krystalle benutzt.

Aus diesen drei Versuchsreihen folgt,

dafs das Atomgewicht des Tellurs nicht zwischen dem des Jods und Antimons liegt, sondern gröfser ist als das des Jods, welches deshalb in Mendelejeff's System vor das Tellur zu stellen ist.

---

3. Notiz über Magnesiumvanadate;

von *S. Suguira* und *H. Baker*.

(Hierzu Tafel I, Figur 7 bis 9.)

Ein Magnesiumdivanadat von der Formel $MgO . 2 VO_3 + 8 HO$ (V = 68,6, Mg = 12, O = 8) wurde 1860 von v. Hauer*) beschrieben, der es durch Mischen der Lösungen von Magnesiumsulfat und Ammoniumdivanadat und Krystalli-

*) Journal für praktische Chemie 80, 329.

Digitized by Google

siren des schwerlöslichen Salzes aus heifsem Wasser erhalten hatte. Seiner geringen Löslichkeit wegen ist es schwierig in gröfseren Krystallen zu erhalten und aufserdem zersetzt sich seine Lösung ziemlich leicht beim Erhitzen unter Abscheidung von Vanadinsäure. v. Hauer machte keine weitere Mittheilung mehr in dem betreffenden Journal.

Durch Kochen von Magnesia alba mit Wasser und amorpher Vanadinsäure wird eine farblose Lösung erhalten, die beim Abdampfen eine nicht merkbar krystallinische weifse Masse hinterläfst. Dieselbe scheint eine Mischung von Magnesia und einem neutralen Vanadate zu sein, da die Analyse widersprechende Resultate ergab. Wird dagegen die Lösung mit Essigsäure im Ueberschufs versetzt, so wird sie tief braunroth und bei der freiwilligen Verdunstung scheiden sich leicht zwei Arten von Krystallen ab, die einen von dunkel gelbbrauner oder fast schwarzer Farbe, die anderen von einem dem des Kaliumdichromats ähnlichen glänzenden Roth.

I. Braunes Salz. Eine gewogene Portion der Krystalle wurde in Wasser gelöst und mit Bleiacetat gefällt. Der gewaschene Niederschlag wurde in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Schwefelsäure gefällt, das Filtrat darauf zur Syrupdicke eingedampft und mit sehr wenig Wasser verdünnt. Die Flüssigkeit wurde dann von dem ausgeschiedenen Bleisulfat abfiltrirt, eingedampft und der Rückstand geglüht, wobei Vanadinoxyd hinterblieb. In der vom Bleivanadat abfiltrirten Flüssigkeit wurde das Magnesium nach Abscheidung des Bleies mit Schwefelwasserstoff auf gewöhnliche Weise als Magnesiumpyrophosphat bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind in folgendem zusammengestellt :

	Berechnet für $3\,MgO \cdot 5\,V_2O_5 \cdot 28\,H_2O$	Gefunden			
		I.	II.	III.	Mittel
V_2O_5	59,40	—	59,30	60,02	59,66
MgO	7,82	7,78	8,27	7,66	7,90
H_2O	32,78	32,73	—	33,00	32,86
	100,00				100,42.

Digitized by Google

Die Krystalle dieses Salzes gehören dem triklinischen System an; der Typus ist immer kurz prismatisch durch das Vorherrschen der verticalen Prismen und Pinakoïde, von denen das Brachypinakoïd am meisten entwickelt ist; sie werden von den Basalebenen und Brachypinakoïden begrenzt. Die beobachteten Formen sind $\infty\breve{P}\infty$; $\infty P'$; $\infty\bar{P}'2$; $\infty\bar{P}2$; $\infty\bar{P}\infty$; $\frac{1}{2}\breve{P}'\infty$; $\frac{1}{2}\breve{P}\infty$; $+\bar{P}\infty$; $+P'$ (Figur 7). Die prismatischen Flächen sind mit Ausnahme des Brachypinakoïds oft vertical gestreift, besonders $\infty\bar{P}'2$ und $\infty\bar{P}\infty$; die Basalebene ist fast immer tief in paralleler Richtung mit der Brachyaxe gestreift; ebenso die Flächen von $+P'$ parallel zu der Combinationskante mit dem Brachypinakoïd. Die Flächen sind immer sehr glänzend, geben aber gewöhnlich keine scharfen Reflectionsbilder. Die Elemente sind : $\breve{a} : \bar{b} : {}'c = 1{,}000 : 1{,}003 : 1{,}012$; $\alpha = 89^{0}24'$; $\beta = 104^{0}20'$; $\gamma = 82^{0}22'$, und die Flächenwinkel sind :

		Berechnet	Gefunden	Anzahl der Beobachtungen
$\infty\bar{P}\infty : \infty\breve{P}\infty$	$= (100) : (010) =$	$81^{0}58'$	$81^{0}41'$	3
$\infty\bar{P}\infty : \infty P'$	$= (100) : (110) =$	$132^{0}\ 8'$	$132^{0}\ 4'$	1
$\infty\bar{P}\infty : \infty\bar{P}'2$	$= (100) : (210) =$	$152^{0}52'$	$151^{0}50'$	2
$\infty\bar{P}\infty : \infty\bar{P}2$	$= (100) : (2\bar{1}0) =$	$155^{0}51'$	$156^{0}34'$	2
$\infty\breve{P}\infty : \infty P'$	$= (010) : (110) =$	$129^{0}50'$	$129^{0}54'$	4
$\infty\breve{P}\infty : \infty\bar{P}'2$	$= (010) : (210) =$	$109^{0}\ 6'$	$109^{0}\ 6'$	1
$\infty\breve{P}\infty : \infty\bar{P}2$	$= (010) : (2\bar{1}0) =$	$122^{0}11'$	$121^{0}51'$	4
$\infty P' : \infty\bar{P}'2$	$= (110) : (210) =$	$159^{0}16'$	$159^{0}52'$	2
$\infty\breve{P}\infty : \frac{1}{2}\breve{P}'\infty$	$= (010) : (012) =$	$114^{0}10'$	$114^{0}35'$	5
$\infty\breve{P}\infty : 0P$	$= (010) : (001) =$	$87^{0}25'$	$87^{0}\ 3'$	3
$(\infty\breve{P}\infty) : \frac{1}{2}\breve{P}\infty$	$= (0\bar{1}0) : (0\bar{1}2) =$	$118^{0}18'$	$118^{0}\ 4'$	5
$0P : \frac{1}{2}\breve{P}'\infty$	$= (001) : (012) =$	$153^{0}15'$	$153^{0}23'$	5
$0P : \frac{1}{2}\breve{P}\infty$	$= (001) : (0\bar{1}2) =$	$154^{0}17'$	$154^{0}32'$	4
$\frac{1}{2}\breve{P}\infty : \frac{1}{2}\breve{P}'\infty$	$= (0\bar{1}2) : (012) =$	$127^{0}32'$	$127^{0}39'$	2

Digitized by Google

$\infty\bar{P}\infty : 0P$	$= (100) : (001) =$	104°33′	104°29′	4
$\infty\bar{P}\infty : +\bar{P}\infty$	$= (100) : (10\bar{1}) =$	128°51′	128°52′	2
$(0P) : +\bar{P}\infty$	$= (00\bar{1}) : (10\bar{1}) =$	126°56′	126°40′	2
$(\infty\breve{P}\infty) : +\bar{P}\infty$	$= (0\bar{1}0) : (10\bar{1}) =$	94°32′	95° 2′	6
$+\breve{P}\infty : +P'$	$= (10\bar{1}) : (11\bar{1}) =$	139°41′	139°38′	3
$\infty\breve{P}\infty : +P'$	$= (010) : (11\bar{1}) =$	125°47′	125°30′	3
$\infty P' : +P'$	$= (110) : (11\bar{1}) =$	139°32′	139°29′	2
$^1/_2\breve{P}'\infty : \infty P'$	$= (012) : (110) =$	115°50′	115°50′	4
$^1/_2\breve{P}\infty : (+\bar{P}\infty)$	$= (012) : (\bar{1}01) =$	125°46′	125°33′	1

Die Krystalle sind nicht selten in der Weise verwachsen, dafs die Brachydome des zweiten Krystalls in dieselbe Zone wie die prismatischen Flächen des ersten fallen und umgekehrt und die Brachypinakoïde der beiden Individuen parallel sind: daher ist die Zwillingsaxe die Halbirende des Axenwinkels β (Figur 8).

II. Rothes Salz. — Bei der Analyse desselben wurden folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet für $3MgO . 5V_2O_5 . 28H_2O$	Gefunden		Mittel
V_2O_5	59,40	59,64	60,30	59,97
MgO	7,82	—	—	7,52 (durch Diff.)
H_2O	32,78	32,73	32,29	32,51.

Das rothe Salz hat daher dieselbe Zusammensetzung wie das braune; es gehört wie letzteres dem triklinischen System an, doch ist keine Verwandtschaft der beiden Formenreihen augenscheinlich. Das spec. Gewicht des braunen Salzes ist (bei 18° C., in Benzin,) 2,199, das des rothen 2,167; beide sind vollkommen unveränderlich in der Luft. Der Typus der Krystalle des rothen Salzes ist wie bei dem braunen kurz prismatisch durch das Vorherrschen der verticalen Pinakoïde. Die Flächen sind sehr glänzend und mit Ausnahme des Brachypinakoïds, das oft gebogen ist, sehr gut ausgebildet. Vorkommende Formen sind $\infty\breve{P}\infty$; $\infty\bar{P}\infty$; $-P$; ∞P; $+P$; $0P$; $+\bar{P}\infty$ (Figur 9). $\breve{a} : \bar{b} : c' = 1,000 : 1,261 : 0,8525$; die

Digitized by Google

Neigungen der Axen in dem oberen rechten Octanten sind $\alpha = 93^{0}35'$; $\beta = 101^{0}30'$; $\gamma = 166^{0}55'$; die Flächenwinkel sind :

		Berechnet	Gefunden	Zahl der Beobachtungen
$0P : \infty\bar{P}\infty$	$= (001) : (100) =$	$103^{0}10'$	$103^{0}10'$	1
$+\bar{P}\infty : \infty\bar{P}\infty$	$= (10\bar{1}) : (100) =$	$124^{0}11'$	$124^{0}\ 7'$	5
$+\bar{P}\infty : (0P)$	$= (101) : (00\bar{1}) =$	$132^{0}39'$	$132^{0}38'$	1
$\infty\bar{P}\infty : \infty\breve{P}\infty$	$= (100) : (010) =$	$108^{0}\ 4'$	$108^{0}13'$	5
$\infty P : (\infty\breve{P}\infty)$	$= (1\bar{1}0) : (010) =$	$116^{0}14'$	$116^{0}16'$	3
$\infty P : \infty\bar{P}\infty$	$= (1\bar{1}0) : (100) =$	$135^{0}42'$	$136^{0}\ 5'$	2
$\infty P : -P$	$= (1\bar{1}0) : (1\bar{1}1) =$	$136^{0}58'$	$136^{0}58'$	3
$-P : 0P$	$= (1\bar{1}1) : (001) =$	$139^{0}58'$	$139^{0}54'$	1
$+P : 0P$	$= (1\bar{1}\bar{1}) : (00\bar{1}) =$	$133^{0}28'$	$133^{0}\ 3'$	2
$-P : (+P)$	$= (1\bar{1}1) : (\bar{1}11) =$	$93^{0}26'$	$93^{0}24'$	2
$+\bar{P}\infty : \infty\breve{P}\infty$	$= (10\bar{1}) : (010) =$	$97^{0}11'$	$97^{0}\ 7'$	3
$+\bar{P}\infty : +P$	$= (10\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	$147^{0}47'$	$147^{0}44'$	2
$P : (+\bar{P}\infty)$	$- (1\bar{1}1) : (10\bar{1}) =$	$100^{0}29'$	$100^{0}28'$	1
$(\infty\breve{P}\infty) : +P$	$= (0\bar{1}0) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	$101^{0}26'$	$101^{0}\ 4'$	2
$\infty\bar{P}\infty : +P$	$= (100) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	$128^{0}20'$	$128^{0}20'$	2
$\infty\bar{P}\infty : -P$	$= (100) : (1\bar{1}1) =$	$110^{0}16'$	$110^{0}\ 6'$	1

Diese Beobachtungen zeigen, dafs das Salz $3MgO . 5V_2O_5 . 28H_2O$ dimorph ist; es scheint kein anderes Vanadat dieser Art bekannt zu sein.

---

4. Ueber einige Fluorverbindungen des Vanadins;

von *H. Baker.*

(Hierzu Tafel I, Figur 10 und 11.)

Obgleich vom Vanadin weder Fluoride noch Oxyfluoride beschrieben sind, so läfst doch das allgemeine Verhalten dieses

Digitized by Google

Metalls eine Reihe von Oxyfluoriden erwarten, welche den von Marignac*) entdeckten Niobverbindungen entsprechen.

Die folgende Untersuchung wurde unternommen, um Bildung und Eigenschaften der Fluoxyvanadate kennen zu lernen.

A. *Kaliumfluoxyvanadate.*

I. *Blättriges Kaliumfluoxyvanadat,* $6 KF . V_2O_5 . 2 VOF_3 + 2 H_2O$. — Vanadinpentoxyd löst sich in wässrigem Fluorwasserstoff-Fluorkalium leicht und unter beträchtlicher Temperaturerhöhung auf. Die Lösung setzt beim Erkalten gelbliche kugelförmige Krystallaggregate ab, bestehend aus perlmutterglänzenden, wahrscheinlich hexagonalen Blättchen, welche nicht in ausgeprägterer Form krystallisirt erhalten werden können. Das Salz löst sich in Wasser zu einer tief gelben Flüssigkeit mit saurer Reaction. In trockenem Zustande riecht es nicht nach Fluorwasserstoff und greift auf Glas gelegt dieses letztere nur langsam an; von kalter concentrirter Schwefelsäure wird es weder gelöst noch angegriffen.

Das Fluor wurde in fast allen hier beschriebenen Verbindungen bestimmt durch Auflösen einer gewogenen Menge Substanz in Wasser, Zusatz von Ammoniumcarbonat bis zur alkalischen Reaction, Fällen mit Chlorcalciumlösung und Verdunsten des Ganzen zur Trockne. Der feste Rückstand wurde dann mit Essigsäure behandelt, der Säureüberschufs verjagt, der Rückstand mit Wasser versetzt und der Niederschlag abfiltrirt und gewaschen. Dieser Niederschlag, der Fluorcalcium und Vanadinpentoxyd enthält, wurde dann getrocknet und mit starker Schwefelsäure erhitzt, die Flüssigkeit mit wenig Wasser verdünnt, Alkohol zugesetzt, nach dem Stehen das Calciumsulfat abfiltrirt und gewogen und endlich hieraus das Gewicht des Fluors berechnet.

---

*) Compt. rend. **60**, 234, 1855; diese Annalen **135**, 49, **136**, 295; Archives des scienc. phys. et nat. **22**, 278.


Digitized by Google

Das Kalium wurde in einer anderen Portion des Salzes bestimmt durch Ausfällen der Lösung mit Bleiacetat, Filtriren und Beseitigen des Bleiüberschusses durch Schwefelwasserstoff; das Filtrat hiervon wurde nach Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne gebracht, geglüht und das Kaliumsulfat gewogen.

Das Wasser wurde stets aus dem Gewichtsverlust beim Glühen mit einem grofsen Ueberschufs von Bleioxyd bestimmt.

Eine dritte Probe endlich wurde mit starker Schwefelsäure erhitzt, die Lösung verdünnt und mit schwefliger Säure reducirt. Nachdem der Ueberschufs hiervon durch Kochen entfernt war, wurde das Vanadin mittelst einer titrirten Permanganatlösung bestimmt.

Diese Analysen ergaben folgende Resultate :

Darstellung 1. — 0,2267 g brauchten 13,72 ccm Permanganatlösung (1 ccm = 0,007935 V_2O_5); 0,4398 g gaben 0,2934 K_2SO_4; 0,4085 g gaben 0,2618 K_2SO_4; 0,3173 g gaben 0,2002 CaF_2; 0,2770 g gaben 0,1125 CaO (entspr. 0,0763 F); 0,2080 g verloren 0,0085 H_2O; 0,2625 g verloren 0,0125 H_2O.

Darstellung 2. — 0,3745 g brauchten 22,9 ccm Permanganatlösung (1 ccm = 0,007953 V_2O_5); 0,4270 g gaben 0,2752 K_2SO_4; 0,4073 g gaben 0,3980 $CaSO_4$; 0,5595 g gaben 0,5566 $CaSO_4$; 35,50 g gaben 0,0181 H_2O.

Darstellung 3. — In diesem Falle wurde Fluorwasserstoff-Fluorkalium und Vanadinpentoxyd in dem aus obigen Analysen berechneten Verhältnifs angewandt, nämlich $3 KHF_2 + V_2O_5$. 0,5095 g brauchten 25,9 ccm Permanganatlösung und gaben 0,3410 K_2SO_4; 0,4345 g brauchten 22,2 ccm Permanganatlösung und gaben 0,2940 K_2SO_4; 0,4330 g gaben 0,4060 $CaSO_4$; 0,4687 g gaben 0,4775 $CaSO_4$.

Daraus ergiebt sich :

	Berechnet für $6 KF . V_2O_5 . 2 VOF_3 . 2 H_2O$	Gefunden						
		1.		2.		3.		Mittel
V	25,18	26,99	—	27,35	—	27,11	27,25	27,18
K	28,78	29,99	28,75	28,94	—	30,05	30,38	29,64
F	27,89	30,70	27,50	27,24	27,73	26,13	28,40	27,95
H_2O	4,41	4,09	4,76	5,10	—	—	—	4,65
O	13,73	—	—	—	—	—	—	—
	99,99.							

Digitized by Google

II. *Nadelförmiges Kaliumfluoxyvanadat,* $3 KHF_2 . 2 VOF_3$. — Löst man das vorhergehende Salz in warmer wässeriger Flufssäure (ein Ueberschufs davon schadet nicht), so scheidet sich beim Abkühlen ein beinahe farbloses Salz in Form dünner langer, zu Büscheln vereinigter Nadeln aus. Im trockenen Zustande riecht das Salz nach Fluorwasserstoff, greift Glas sehr schnell an und wird von kalter concentrirter Schwefelsäure unter Aufbrausen sofort zerlegt.

Darstellung 1. — 0,3130 g brauchten 14,55 ccm Permanganatlösung; 0,4895 g gaben 0,2642 K_2SO_4.

Darstellung 2. — 0,1895 g brauchten 9,3 ccm Permanganatlösung; 0,5888 g brauchten 29,6 ccm Permanganatlösung und gaben 0,3350 K_2SO_4; 0,4194 g gaben 0,6905 $CaSO_4$; 0,3770 g verloren 0,0212 H_2O.

Darstellung 3. — 0,3772 g brauchten 14,15 ccm Permanganatlösung; 0,5818 g brauchten 21,05 ccm Permanganatlösung und gaben 0,2855 g K_2SO_4; 0,3550 g gaben 0,5852 $CaSO_4$; 0,4870 g gaben 0,8055 $CaSO_4$; 0,4680 g gaben 0,0250 H_2O.

Daraus ergiebt sich Folgendes:

	Berechnet für $3 KHF_2 . 2 VOF_3$	Gefunden					
		1.	2.		3.		Mittel
V	21,28	20,74	21,14	22,48	20,00	21,09	21,09
K	24,82	25,17	—	25,54	—	24,11	24,98
F	47,14	—	45,90	—	45,94	46,10	45,98
O	6,63	—	—	—	—	—	—
H	0,62	—	—	—	—	—	—
	99,99						
H_2O	5,59	—	5,63	—	5,34	—	5,48.

Es gelingt nicht, den Körper durch Behandeln mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium in einen kalireicheren zu verwandeln, selbst dann nicht, wenn von dem genannten Reagens 5 bis 6 Th. auf je 1 Th. Vanadinsalz angewandt werden; vielmehr krystallisirt der ursprüngliche Körper, wie die folgenden Analysen zeigen, unverändert aus.

Darstellung 1. — 0,2710 g brauchten 10,9 ccm Permanganatlösung.

Darstellung 2. — 0,6230 g brauchten 24,8 ccm Permanganatlösung.

Digitized by Google

	Berechnet für $3KHF_2 . 2VOF_3$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Vpc.	21,28	21,44	21,22.

B. *Ammoniumfluoxyvanadate.*

Vanadinpentoxyd löst sich leicht und reichlich in einer Lösung von Fluorwasserstoff-Fluorammonium.

Die Lösung, welche sehr reich an Vanadin ist, krystallisirt nicht beim Stehen, scheidet jedoch auf Zusatz von mehr Fluorwasserstoff-Fluorammonium kleine schwach gelbe perlmutterglänzende Blättchen von blättrigem Ammoniumfluoxyvanadats aus und zwar oft in solcher Menge, dafs die ganze Flüssigkeit erstarrt. Werden diese perlmutterglänzenden Blättchen wieder aufgelöst und mehr Fluorammonium-Fluorwasserstoff hinzugefügt, so setzt die Lösung einen lichtgelben krystallinischen Niederschlag von pyramidenförmigem Ammoniumfluoxyvanadats ab. Weiterer Zusatz von Fluorammonium-Fluorwasserstoff bewirkt keine Veränderung mehr.

Ein drittes Ammoniumfluoxyvanadat wird durch Auflösen des pyramidenförmigen Salzes in warmer wässeriger Flufssäure erhalten; beim Erkalten krystallisirt nämlich daraus nadelförmiges Ammoniumfluoxyvanadat in blafsgelben Nadeln oder feinen Prismen.

I. *Blättriges Ammoniumfluoxyvanadat,* $6NH_4F.V_2O_5.2VOF_3 + 2H_2O$. — Dieses Salz bildet kleine, äufserst dünne hexagonale Blättchen, welche durchsichtig, schwach gelblich gefärbt und von prächtigem Perlmutterglanz sind.

Beim Messen der Winkel mit einem Mikrogoniometer ergaben sich nur solche Abweichungen gegenüber der hexagonalen Form, welche innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen, nämlich 120°34′ anstatt 120° und 60°36′ anstatt 60°. Es ist leicht löslich in Wasser und wird von kalter concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen.

Digitized by Google

Das Vanadin in diesen Salzen wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Wägen des rückständigen Vanadinpentoxyds bestimmt. Das Ammoniak wurde bestimmt durch Ueberdestilliren in einen bekannten Ueberschufs von Normalsalzsäure und Zurücktitriren mit Normalsodalösung.

Darstellung 1. — 0,2600 g gaben 0,3144 $CaSO_4$; 0,2315 g gaben soviel NH_3, als durch 2,1 ccm Normal-HCl neutralisirt wird.

Darstellung 2. — 0,6968 g erforderten 6,5 ccm Normal-HCl; 0,3646 g gaben 0,1980 V_2O_5; 0,3044 g gaben 0,1670 V_2O_5; 0,4815 g gaben 0,5620 $CaSO_4$; 0,4910 g verloren 0,1394 beim Glühen mit Bleioxyd = $NH_3 + H_2O$, und 0,3785 g verloren 0,1076.

	Berechnet für $6 NH_4F . V_2O_5 . 2 VOF_3 . 2 H_2O$	Gefunden 1.	2.		Mittel
V	29,81	—	30,53	30,83	30,68
F	33,02	33,75	32,58	—	33,14
NH_4	15,71	16,37	16,83	—	16,60
O	16,25	—	—	—	—
H_2O	5,22	—	—	—	—
	100,00				
Verlust	27,90	—	28,39	28,43	28,41.

II. *Pyramidenförmiges Ammoniumfluoxyvanadat*, $12 NH_4F . V_2O_5 . 2 VOF_3$. — Der Körper hat eine schön gelbe, dem Kaliumchromat sehr ähnliche Farbe. Seine wässrige Lösung ist gelb und reagirt sauer. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird er nicht angegriffen.

Die genaue Messung der Krystalle war in so fern erschwert, als ihre Flächen stets rauh waren. Indefs liefs sich doch leicht feststellen, dafs ihre Form die einer einfachen Pyramide ohne irgend welche Modification ist. Die Winkel sind nahezu die eines Octaëders, aber ihre Wirkung auf polarisirtes Licht zeigt, dafs die Krystalle nicht regulär sind.

Darstellung 1. — 0,4035 g brauchten 5,63 ccm Normal-HCl und 18,05 ccm Permanganatlösung; 0,3910 g brauchten 5,43 ccm Normal-HCl; 0,1635 g brauchten 7,35 ccm Permanganatlösung; 0,3542 g gaben 0,4903 $CaSO_4$.

Digitized by Google

Darstellung 2. — 0,2878 g brauchten 12,8 ccm Permanganatlösung; 0,6555 g brauchten 9,1 ccm Normal-HCl; 0,4330 g gaben 0,6255 $CaSO_4$; 0,3170 g mit PbO geglüht verloren 0,1140.

	Berechnet für $12\,NH_4F\,.\,V_2O_5\,.\,2\,VOF_3$	Gefunden 1.		2.	Mittel
V	23,48	23,85	23,97	23,71	23,84
NH_4	24,73	25,18	25,05	24,99	25,07
F	38,98	38,59	—	40,25	39,42
O	12,79	—	—	—	—
	99,99				
Verlust	35,71	—	—	35,96	35,96.

III. *Nadelförmiges Ammoniumfluoxyvanadat,* $3\,NH_4HF_2\,.\,2\,VOF_3$. — Dieses Salz riecht im trocknen Zustand nach Flufssäure und wird auf Glas gelegt sehr schnell roth in Folge der Abscheidung von Vanadinpentoxyd. Mit kalter Schwefelsäure braust es auf. Beim Krystallisiren aus wässriger Lösung zeigt sowohl dieses als auch das blättrige Ammoniumsalz in hohem Grade die Eigenschaft, an den Gefäfswänden hinaufzukriechen. Wenngleich die Analysen keine sehr scharfen Resultate ergeben, so ist doch ihre Uebereinstimmung hinreichend, um zusammen mit dem äufseren Ansehen und den Eigenschaften des Salzes dessen Verschiedenheit von den beiden anderen Ammoniakverbindungen zu beweisen. Es ist wahrscheinlich analog und isomorph mit dem Kalisalz $3\,KHF_2\,.\,2\,VOF_3$.

	Berechnet für $3\,NH_4HF_2\,.\,2\,VOF_3$	Gefunden 1.	2.		3.	4.	
V	24,49	26,51	23,85	—	26,02	22,20	21,93
NH_4	12,91	15,15	16,44	16,54	15,24	13,60	—
F	54,26	—	59,27	—	53,04	54,55	—
Verlust	25,07	—	27,55	—	—	—	—

Das nadelförmige Salz wird durch überschüssige Flufssäure zersetzt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus 22 procentiger Flufssäure enthielt nämlich eine Probe 19,31 pC. Vanadin; durch nochmalige Behandlung in derselben Weise

Digitized by Google

sank der Vanadingehalt auf 12,48 pC. und bei der dritten Krystallisation endlich auf 3,70 pC.

Mischt man Lösungen von Vanadinpentoxyd, Fluorammonium und Flufssäure in den Verhältnissen, in denen sie in dem pyramidenförmigen Salze vorhanden sind, so krystallisirt von dem letzteren nichts aus, sondern nur eine sehr geringe Menge des blättrigen Salzes, von welchem auf ferneren Zusatz von Fluorammonium noch weit mehr gefällt wurde; man mufs daher bei Darstellung dieser Salze, besonders des pyramidenförmigen, einen entschiedenen Ueberschufs von Fluorammonium in Anwendung bringen; gleichwohl ist allzu grofser Ueberschufs zu vermeiden, weil es sonst mit auskrystallisirt.

C. *Zinkfluoxyvanadat,* $ZnF_2 . ZnO . 2 VOF_3 + 14 H_2O$.

Zur Darstellung der Vanadinverbindung, welche Marignac's Zinkfluoxyniobat, $NbOF_3 . ZnF_2 + 6 H_2O$, entspricht, wurde kohlensaures Zink und Vanadinpentoxyd in den erforderlichen relativen Mengen in Flufssäure gelöst. Beim Verdunsten setzte die Lösung harte gelbe Krystalle ab, während die syrupöse Mutterlauge meist einige feine Krystallnadeln enthielt. Durch Abgiefsen der Mutterlauge und Waschen mit geringen Mengen Wasser werden die Nadeln gelöst, während die harten gelben Krystalle unangegriffen bleiben. Das Zinkfluoxyvanadat bildet harte gelbe monokline Prismen; sie zeigen die Formen ∞P; $\infty \mathrm{P}\infty$; $\infty \mathrm{P}\infty$; $0P$; $+\mathrm{P}\infty$ mit den Näherungswerthen $a : b : c = 0,93 : 1 : 0,83$, $L = 46^0$ (Taf. I, Fig. 10).

Zur Bestimmung des Zinks wurde die Flufssäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure ausgetrieben, verdünnt, mit kohlensaurem Natron gefällt und der aus Zinkoxyd und Vanadinpentoxyd bestehende Niederschlag gewogen. Das Vanadin wurde dann mit Permanganatlösung bestimmt und die Menge des Zinkoxyds aus der Differenz berechnet.

Digitized by Google

Darstellung 1. — 0,3080 g brauchten 8,9 ccm Permanganatlösung; 0,4635 g gaben 0,1152 ZnO; 0,4835 g gaben 0,1174 ZnO und brauchten 14,1 ccm Permanganatlösung für das gesammte Vanadin; 0,5305 g gaben 0,4035 $CaSO_4$; 0,5675 g gaben 0,4570 $CaSO_4$; 0,6055 g verloren 0,2290 H_2O; und 0,5335 g verloren 0,2005 H_2O beim Glühen mit Bleioxyd.

Darstellung 2. — 0,1880 g brauchten 5,6 ccm Permanganatlösung; 0,3090 g gaben 0,0765 ZnO und brauchten 9,1 ccm Permanganatlösung; 0,2704 g gaben 0,2093 $CaSO_4$; 0,2855 g verloren 0,1088 H_2O.

	Berechnet für $ZnF_2.ZnO.2VOF_2.14H_2O$	Gefunden				
		1.		2.		Mittel
V	15,00	15,25	15,40	15,88	15,55	15,51
Zn	19,03	19,95	19,50	19,87	—	19,77
F	22,16	21,19	22,44	21,58	—	21,73
H_2O	36,80	37,81	37,58	38,12	—	37,83
O	7,01	—	—	—	—	—
	100,00.					

Der Luft ausgesetzt zersetzt sich dieses Salz schnell, indem es sich mit einer braunen oder hellrothen Haut überzieht.

D. *Ammoniumfluoxyhypovanadat,* $2NH_4F.VOF_2 + H_2O$.

Zur Darstellung einer Lösung von Vanadintetroxyd (V_2O_4) wurde Schwefelwasserstoff in eine Lösung des Pentoxyds in Fluorwasserstoff eingeleitet, concentrirt und filtrirt. Versetzt man diese Lösung mit Fluorammonium, so scheiden sich klare blaue monokline Krystalle aus mit den Formen ∞P; $0P$, zuweilen mit einer Spur von $+P$. $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt $= 65^0 6'$; $0P : \infty P$ (rechts) $= 48^0 28'$; (links) $= 48^0 20'$. Die Form ist demnach monoklin mit $0P : \infty P$ (Mittel) $= 48^0 24'$. Dann ist $a : b = 0{,}9653 : 1$ und $L = 38^0 2'$ (Taf. I, Fig. 11). Die wässrige Lösung des Salzes wird durch Alkohol gefällt. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen.

Darstellung 1. — 0,2460 g gaben 0,1135 V_2O_5; 0,8180 g brauchten 8,3 ccm Normalsalzsäure; 0,5990 g gaben 0,8610 $CaSO_4$;

Digitized by Google

0,4490 g verloren 0,1590 beim Glühen mit Bleioxyd = $NH_3 + H_2O$, und 0,5885 g verloren 0,2160 g.

Darstellung 2. — 0,2665 g gaben 0,1245 V_2O_5; 0,5835 g gaben 0,9015 $CaSO_4$.

	Berechnet für $2NH_4F.VOF_2.H_2O$	Gefunden 1.	2.	Mittel
V	26,03	25,93	26,25	26,09
NH_4	18,29	18,31	—	18,31
F	38,44	40,05	43,04	41,54
H_2O	9,12	—	—	—
O	8,11	—	—	—
	99,99			
Verlust	35,52	35,42	—	35,42.

Obgleich die im vorhergehenden beschriebenen Salze in ihrem Charakter den Fluoxyniobaten Marignac's gleichen, so zeigen sich doch zwischen den beiden Reihen, wie man aus der folgenden Tabelle sehen wird, nirgends vollkommene Analogieen :

Fluoxyvanadate :

$6KF.V_2O_5.2VOF_3.2H_2O$, hexagonale Blättchen,
$6NH_4F.V_2O_5.2VOF_3.2H_2O$, hexagonale Blättchen,
$3KHF_2.2VOF_3$, spitze Nadeln,
$3NH_4HF_2.2VOF_3$, spitze Nadeln,
$12NH_4F.V_2O_5.2VOF_3$, pyramidenförmig,
$ZnF_2.ZnO.2VOF_3(H_2O)_{14}$, monoklin.

Fluoxyniobate :

$2KF.NbOF_3.H_2O$, monokline Blättchen,
$2NH_4F.NbOF_3.H_2O$, monokline Blättchen,
$3KF.NbOF_3$, Würfel,
$3NH_4F.NbOF_3$, Würfel,
$5KF.3NbOF_3.H_2O$, hexagonale Prismen,
$5NH_4F.3NbOF_3.H_2O$, hexagonale Prismen,
$3KF.HF.NbOF_3$, monokline Nadeln,
$4KF.3NbOF_3.2H_2O$, trikline Prismen,
$2KF.NbF_5$, spitze monokline Krystalle,
$NH_4F.NbOF_3$, rectanguläre Prismen,
$3NH_4F.NbOF_3.NbF_5$, kurze Prismen,
$ZnF_2.NbOF_3.6H_2O$, hexagonal.

Ammoniumfluoxyhypovanadat:

$2NH_4F.VOF_2.H_2O$, monoklin.

Digitized by Google

Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium zu Halle a. S.

---

108. Zwei Verbindungen des Harnstoffs mit Goldchlorid;

von *W. Heintz.*

(Eingelaufen den 1. April 1880.)

Seit es mir *) gelungen war, eine gut krystallisirende Verbindung des Harnstoffs mit Platinchlorid darzustellen, zweifelte ich nicht mehr, dafs auch eine Goldchloridverbindung desselben existiren werde. Den Anstofs dazu, die vermuthete Verbindung darzustellen, gab die Arbeit von F. Lossen **), dem es gelungen ist nachzuweisen, dafs bei der Oxydation des Eiweifs durch übermangansaures Kali nicht Harnstoff, sondern das ihm so nahe stehende Guanidin entsteht, dessen Goldchloridverbindung so äufserst leicht darstellbar und für das Guanidin so charakteristisch ist.

Es hat sich bei den Versuchen ergeben, dafs der Harnstoff sogar zwei Verbindungen mit Goldchlorid bildet, die alle beide in Wasser so leicht löslich sind, dafs sie mit der Guanidingoldverbindung nicht verwechselt werden können, die sich aber von dem Goldchlorid selbst dadurch unterscheiden, dafs sie in mit Feuchtigkeit nicht gesättigter Luft nicht zerfliefsen.

Zu der Auffindung der zwei Verbindungen hat mich der Zufall geführt. Ich hatte nämlich Goldchlorid und Harnstoff in den Verhältnissen abgewogen, wie sie den Formeln $AuCl_4H + 3H_2O$ und CH_4N_2O entsprechen. Es stellte sich später aber heraus, dafs das angewendete Goldchlorid nicht ganz aus dieser

---

*) Diese Annalen **198**, 91.

) Daselbst **201, 369.

Digitized by Google

Verbindung bestand, dafs es vielmehr theils weniger Wasser, theils aber auch weniger Salzsäure enthielt. In Folge dessen waren aus der Lösung der in jenem Verhältnifs abgewogenen Substanzen gelbe nadelförmige Krystalle abgeschieden worden, die kräftig abgesogen und noch einmal in gleicher Weise umkrystallisirt bei 95° bis 98° nur sehr wenig an Gewicht verloren und beim Glühen 42,97 pC. Gold hinterliefsen.

Bei einer zweiten Darstellung, die unter Anwendung gröfserer Mengen von Materialien sonst in ganz gleicher Weise geschah, wurde eine Substanz von ganz gleicher Beschaffenheit erhalten, in der 42,98 pC. Gold gefunden wurden. Die Uebereinstimmung dieser Resultate lud zu weiterer analytischer Untersuchung ein.

Bei zwei Stickstoffbestimmungen (nach Will und Varrentrapp) ergab sich ein Gehalt von 11,51 und 11,31 pC. Stickstoff.

Während die gefundene Goldmenge äufserst annähernd der entspricht, welche ein Körper von der Zusammensetzung $AuCl_4H + 2(CH_4N_2O)$ liefern mufs, ist die gefundene Stickstoffmenge merklich zu gering. Jene Formel verlangt 42,79 pC. Gold und 12,18 pC. Stickstoff.

Die Erklärung hierfür ergab sich durch die Untersuchung der Krystalle, welche beim weiteren Verdunsten der Mutterlaugen erhalten wurden, die von den analysirten Krystallen abgesogen waren. Die bei der dritten Krystallbildung erhaltenen, zweimal umkrystallisirten Krystalle bildeten nicht so feine gelbe Krystallnadeln, wie jene, sondern etwas dickere, immerhin noch nadelförmige, dunkler orange erscheinende, nicht so leicht vollständig trocken werdende Krystalle, in welchen ein bedeutend höherer Gehalt an Gold nachgewiesen wurde und die auch bei 95 bis 98° C. sehr merklich an Gewicht verloren.

Digitized by Google

0,2875 g der lufttrocknen Substanz hinterliefsen nämlich beim Glühen 0,1341 Gold.

0,2871 g verloren bei 95 bis 98° C. 0,0133 Wasser und hinterliefsen 0,133 Gold.

Die Wassermenge stimmt ziemlich genau mit der überein, welche eine Verbindung von der Zusammensetzung $AuCl_4H + CH_4N_2O + H_2O$ enthalten mufs. Die Goldmenge ist dazu etwas zu klein.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	4,31	4,63
Gold in der wasserhaltigen Substanz	47,09	46,60
Gold in der wasserfreien Substanz	49,21	48,58.

Nach diesen Resultaten dürfte es kaum zweifelhaft sein, dafs sich bei dem Versuch, die Goldharnstoffverbindung darzustellen, ein Gemisch zweier Verbindungen gebildet hatte, welche wegen ihrer grofsen Löslichkeit in Wasser nicht ganz von einander getrennt werden konnten. Die gefundenen Resultate lassen sich leicht durch die Annahme erklären, dafs die zuerst krystallisirte Verbindung im wesentlichen aus der aus einem Molecul Goldchlorid-Chlorwasserstoff und zwei Moleculen Harnstoff zusammengesetzten Verbindung bestand, der eine geringe Menge des Körpers $AuCl_4H + CH_4N_2O + H_2O$ beigemengt war, während in der später auskrystallisirten Substanz das Verhältnifs der Mischung das umgekehrte war.

Um nun zunächst letztere Substanz im reinen Zustande darzustellen, löste ich die sämmtlichen dunkler gefärbten Krystalle in sehr wenig Salzsäure bei gelinder Wärme auf und überliefs die Lösung der Verdunstung über Schwefelsäure im Vacuum. Die nun scharf abgesogenen und abgeprefsten Krystalle stellten die reine Verbindung von der Formel $AuCl_4H_5CN_2O + H_2O$ dar.

Offenbar hatte die Salzsäure sich des noch in geringem Ueberschufs vorhandenen Harnstoffs bemächtigt; $AuCl_4H + CH_4N_2O + H_2O$ war herauskrystallisirt.

Digitized by Google

Die Analyse dieses Körpers ergab folgendes :

1) *Bestimmung des Wassergehaltes.*

I. 0,2754 g der nicht zerriebenen Krystalle verloren bei 95 bis 98° C. 0,0154 Wasser.

II. 0,2479 g der so lange an der Luft zerriebenen Krystalle, bis die anfangs noch sehr feucht erscheinende Masse möglichst staubtrocken geworden war, verloren bei 95 bis 98° C. 0,0114 Wasser.

III. 0,2327 g ebenso behandelt verloren bei 95 bis 98° C. 0,0101 an Gewicht.

IV. 0,2564 g verloren bei 95 bis 98° C. 0,0118 Wasser.

2) *Analyse der wasserfreien Substanz.*

I. 0,2334 g gaben nach der Methode von Will und Varrentrapp 0,2576 Platinsalmiak und 0,1139 Platin.

II. 0,338 g gaben 0,0408 Kohlensäure und 0,0472 Wasser.

III. 0,2600 g hinterliefsen geglüht 0,1275 Gold.

IV. 0,2365 g hinterliefsen geglüht 0,1164 Gold.

V. 0,2226 g hinterliefsen geglüht 0,1098 Gold.

Die wasserfreie Substanz enthält demnach :

	Berechnet für $CH_5N_2OAuCl_4$	Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Kohlenstoff	3,0	—	3,29	—	—	—	3,29
Wasserstoff	1,3	—	1,55	—	—	—	1,55
Stickstoff	7,0	6,96	—	—	—	—	6,96
Sauerstoff	4,0	—	—	—	—	—	—
Gold	49,2	—	—	49,04	49,22	49,32	49,19
Chlor	35,5	—	—	—	—	—	—
	100,0.						

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung sind um einige zehntel Procent zu hoch ausgefallen. Es dürfte diefs darin seinen Grund haben, dafs beim Einschieben des Schiffchens das Verbrennungsrohr eines zufälligen Umstandes willen etwas länger als zweckmäfsig geöffnet bleiben mufste.

Die gefundene Wassermenge beträgt im Mittel der Versuche II., III., IV. 4,48 pC. Die Rechnung nach der Formel $AuCl_4H_5N_2CO + H_2O$ verlangt 4,31 pC.

Das Harnstoffgoldchlorid krystallisirt in orangerothen prismatischen oder nadelförmigen Krystallen, die in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Dennoch sind die Krystalle luftbeständig, d. h. sie verwittern weder, noch auch zerfliefsen sie in der Luft. Werden sie erhitzt, so schmelzen sie zunächst unter Wasserabgabe zu einer orangerothen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen geräth diese Flüssigkeit ins Kochen, weifse Nebel bilden sich und es setzt sich ein weifses, zumeist aus Salmiak bestehendes Sublimat ab.

Die Verbindung von der Zusammensetzung $AuCl_4H + 2(CH_4N_2O)$ habe ich aus der eben beschriebenen dadurch erhalten, dafs ich auf 7 Th. der letzteren in möglichst trockenem Zustande einen Theil Harnstoff abwog und diese Mengen in

Digitized by Google

sehr wenig Wasser warm löste. Beim Erkalten der klar filtrirten Lösung bildeten sich die hellgelben feinen Nadeln, welche möglichst scharf abgesogen, zuletzt schnell zwischen Papier abgeprefst wurden.

Bei der Analyse ergab diese Substanz, welche bei 95 bis 98° gar nicht an Gewicht abnahm, folgende Zahlen :

I. 0,2530 g hinterliefsen geglüht 0,1081 Gold.
II. 0,3441 g gaben 0,0678 Kohlensäure und 0,0658 Wasser.
III. 0,3010 g gaben 0,2481 Platin.

	Berechnet für $C_2H_8N_4O_2AuCl_4$	Gefunden
Kohlenstoff	5,22	5,37
Wasserstoff	1,96	2,12
Stickstoff	12,18	11,69
Sauerstoff	6,96	—
Gold	42,79	42,73
Chlor	30,89	—
	100,00.	

Die Substanz, welche zu vorstehenden Analysen gedient hatte, ist luftbeständig, gelb, in feinen Nadeln krystallisirt. Sie schmilzt etwas über 100° zu einer orangerothen Flüssigkeit, ohne Blasen zu werfen. Beim Erkalten erstarrt sie dann zu einer nadelig krystallinischen, gelben, etwas ins bräunliche ziehenden Masse. Wird sie stärker erhitzt so geräth sie ins Kochen, färbt sich dunkler und es sublimirt ein weifser Körper, welcher im wesentlichen aus Salmiak besteht.

In warmem Wasser ist sie äufserst leicht löslich. Die concentrirte Lösung erstarrt aber beim Erkalten zu einer halb festen, aus durch einander gewirrten Nadeln bestehenden Masse.

In einer grofsen Menge absoluten Aethers ist dieser Körper mit gelber Farbe ganz löslich. Wird er mit einer zu seiner Lösung zu geringen Menge Aether gekocht, so sammelt sich der ungelöste Theil als schwere orangerothe Flüssigkeit am Boden des Gefäfses an. Beim freiwilligen Verdunsten der Aetherlösung bilden sich die langen gelben Nadeln der Verbindung wieder.

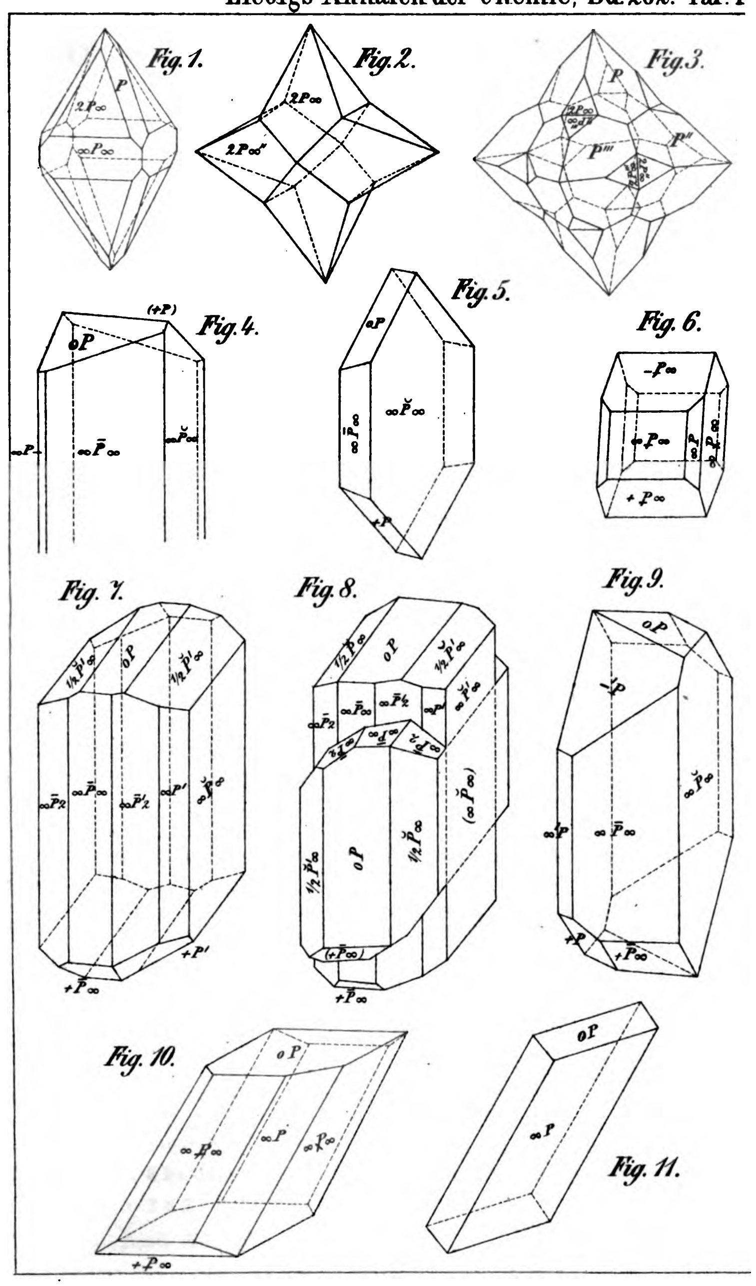
Alkohol löst die Verbindung sehr leicht zu einer orangefarbigen Flüssigkeit auf und beim freiwilligen Verdunsten scheidet sie sich in feinen nadelförmigen Krystallen wieder aus.

Wie die Constitution dieses Körpers aufzufassen sei, darüber dürfte wohl kaum ein Zweifel obwalten. So wie die erst beschriebene Verbindung in wasserfreiem Zustande, wenn sie in Wasser gelöst wird, ein Molecul Krystallwasser aufzunehmen im Stande ist, so auch ein Molecul Harnstoff. Der Harnstoff ist sogar im Stande, das Krystallwasser aus der wasserhaltigen Verbindung auszuscheiden.

Halle, den 25. März 1880.

Geschlossen am 20. April 1880.

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

Ueber Phlobaphen, Eichenroth und Lohgerberei;

von Privatdocent Dr. *Carl Böttinger.*

(Mittheilung aus dem chemisch-technischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

(Eingelaufen am 22. Februar 1880).

Historisches. — Ungeachtet Hlasiwetz *) in seiner klassischen Untersuchung über die Beziehungen der Gerbsäuren, Phlobaphene und Harze auf die Bedeutung der einen dieser Körperklassen, der Phlobaphene, für die regressiven Stoffmetamorphosen des Pflanzenleibes hingewiesen hatte, wissen wir über die chemische Natur dieser Körper heute kaum mehr, als aus den Untersuchungen von Stähelin und Hofstetter **) hervorgeht, wenn auch seitdem von mehreren Chemikern, wie A. Grabowski ***) und J. Oser †), Forschungen über diese und ähnliche Substanzen ausgeführt worden sind. Stähelin und Hofstetter's Arbeit ist eine rein analytische, sie bringt den Nachweis, dafs Phlobaphene von im wesentlichen ähnlichem Charakter sich in den Rinden verschiedener Pflanzen vorfinden, und ertheilt Aufschlufs über die empirische Zusammensetzung derselben; Grabowski und Oser ergehen sich dagegen in Vermuthungen rücksichtlich der Beziehungen des Eichenphlobaphens zum Eichenroth, welches ein Spaltungsproduct der Eichengerbsäure ist, und anderen Pflanzenstoffen.

---

*) Diese Annalen **148**, 306.

) Daselbst **51, 63.

***) Daselbst **145**, 1.

†) Wien. Acad. Ber. 1876, 2. Abth., S. 181.

Digitized by Google

Stähelin und Hofstetter beziehen die Phlobaphene auf ein und dasselbe Radical $C_{10}H_8O_4$ und finden, dafs die Differenzen, welche die bei der Analyse der verschiedenen Stoffe gewonnenen Zahlen zeigen, durch die Anlagerung von mehr oder weniger Wassermoleculen zu jenem Radical bedingt sind. Grabowski ertheilt dem Phlobaphen und dem Eichenroth die Formel $C_{26}H_{24}O_{14}$, während J. Oser durch die Formel $C_{14}H_{10}O_6$ die Zusammensetzung des Eichenroths am besten auszudrücken glaubt; denn ihm scheint es, dieser Ausdruck erkläre sowohl die Spaltung der Eichengerbsäure, für welche er die Formel $C_{20}H_{20}H_{11}$ aufstellt, in Zucker und Eichenroth:

$$C_{20}H_{20}O_{11} + H_2O = C_{14}H_{10}O_6 + C_6H_{12}O_6,$$

als auch vermuthete Beziehungen des Eichenroths zum Tannin, in welchem sich ja gleichfalls 14 Atome Kohlenstoff vorfinden.

Die folgenden Blätter werden zeigen, dafs die J. Oser-sche Auffassung nicht aller Begründung entbehrt, aber auch, dafs die oben genannten Forscher mit mehr oder weniger unreinen Körpern, mit Gemengen also arbeiteten, deren chemische Eigenschaften wesentlich andere sind als die, welche den reinen Körpern zukommen.

Darstellung des Phlobaphens und der Eichengerbsäure.

Phlobaphen. — Zur Darstellung des Phlobaphens und der Eichengerbsäure diente Eichenlohe (22 Kilo), welche zunächst zur Entfernung von Fett, Wachs, Chlorophyll und kleinen Mengen Gallussäure mit Aether, alsdann mit Alkohol möglichst erschöpft wurde. Der braun gefärbte, klare, alkoholische Auszug wurde auf dem Wasserbad verdampft. Es bleibt eine halb feste, halb zähflüssige Masse zurück von brauner Farbe und kräftigem, erfrischenden, an Lohe erinnernden Geruch, welcher durch Aether noch etwas wachsartige Materie entzogen wurde. Die Masse verwandelt sich während des

Digitized by Google

Durchknetens mit Aether in rundliche, sehr hygroskopische Klumpen, welche gröfsere Mengen der Flüssigkeit mechanisch zurückhalten und nur durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade davon befreit werden können. Der Rückstand besteht wesentlich aus zwei Bestandtheilen, von welchen sich der eine in Wasser leicht löst — *Gerbsäure* —, der andere in Wasser unlöslich ist — *Phlobaphen.*

Ungeachtet dieser so verschiedenen Löslichkeit der beiden Stoffe können dieselben durch alleinige Behandlung mit Wasser doch nicht vollkommen von einander getrennt werden.

Gerbsäurehaltiges Wasser löst nämlich das Phlobaphen in der Wärme verhältnifsmäfsig leicht und in um so gröfserer Menge auf, je reichlicher es Gerbsäure enthält; nach längerem Stehen der erkalteten und stark verdünnten Flüssigkeit scheidet sich das Phlobaphen in Form eines rothbraunen Pulvers wieder ab. Diese Löslichkeit des Phlobaphens durch Vermittelung der Gerbsäure erschwert ungemein die Trennung und Reindarstellung der Stoffe, er bedingt, dafs die ersten gerbsäurereichen wässrigen Auszüge stets beträchtliche Mengen Phlobaphen in Lösung führen. Je öfter das Phlobaphen mit frischem siedenden Wasser behandelt wird, um so weniger gefärbte Auszüge werden gewonnen, bis diese endlich statt braunroth nur mehr wenig hellstrohgelb erscheinen. Wird jetzt das zurückgebliebene, in Wasser unlösliche Phlobaphen mit concentrirter Gerbsäurelösung übergossen, so werden wiederum beträchtliche Mengen desselben aufgelöst.

Das in heifsem Wasser unlösliche Phlobaphen ist aber keineswegs rein, es haftet ihm noch Gerbsäure in kleiner Menge an, welche von dem zu Knollen zusammengeballten Stoff *mechanisch* zurückgehalten wird und erst durch wiederholtes Extrahiren mit heifsem Alkohol, der die Masse besser als heifses Wasser durchdringt, Verdampfen des Auszugs und Behandeln des Rückstands mit siedendem Wasser entfernt

Digitized by Google

werden kann. Die ersten heifsen alkoholischen Auszüge des in reinem Zustande in heifsem Alkohol fast unlöslichen Phlobaphens sind tief dunkelbraun gefärbt, sie enthalten neben verhältnifsmäfsig wenig Gerbsäure aufserordentlich viel Phlobaphen. Dafs die Löslichkeit des zuletzt erwähnten Körpers in Alkohol nur durch die beigemengte Gerbsäure bedingt ist, läfst sich leicht erkennen. Werden nämlich die alkoholischen Auszüge auf dem Wasserbade verdampft und dem Rückstand die anhaftende Gerbsäure mittelst heifsen Wassers entzogen, so bleibt das Phlobaphen als in Alkohol unlöslicher Stoff zurück. Zweimalige Wiederholung des allerdings mühseligen und zeitraubenden Verfahrens genügt meistens zur Gewinnung reinen Phlobaphens.

Eichengerbsäure und Eichenroth. — Ehe ich indessen zur Beschreibung des Phlobaphens übergehe, dürften einige Worte über das Verfahren zur Reindarstellung der Eichengerbsäure am Platze sein. Die von der Reinigung der vorgenannten Substanz stammenden wässrigen Auszüge werden bis zur Abscheidung des suspendirten Phlobaphens stehen gelassen, alsdann auf dem Wasserbade verdampft. Während des Eindampfens fällt unreines Phlobaphen aus, weshalb die nicht allzu concentrirte Flüssigkeit zweckmäfsig decantirt wird. Die hinreichend concentrirte mit einer Haut überzogene Flüssigkeit wird, um das Phlobaphen möglichst vollkommen zu entfernen, mit viel kaltem Wasser verdünnt, durchgeseiht, nochmals eingedampft, wieder mit Wasser gefällt und das Verfahren wenn nöthig wiederholt. Nur auf diese Weise kann Gerbsäurelösung gewonnen werden, welche beim Stehen an der Luft zu einem in Wasser klar und vollkommen löslichen Firnifs eintrocknet.

Die concentrirte Gerbsäurelösung gesteht beim Versetzen mit kalter verdünnter Schwefelsäure zu einem flockigen

Digitized by Google

Brei *), der sich aber bei *gelindem* Erwärmen vollkommen verflüssigt. Bei steigender Temperatur beginnt die Zersetzung der Gerbsäure, die sich durch heftiges Stofsen der Flüssigkeit ankündigt und in der Abscheidung eines schmierigen, in der Kälte zu einer compacten braunrothen Masse erstarrenden Körpers endigt. Sehr verdünnte Gerbsäurelösungen scheiden statt dieser Massen ein feines braunrothes Pulver, das sogenannte Eichenroth ab. Das zweite Spaltungsproduct der Gerbsäure ist Zucker.

Da ich gröfserer Quantitäten von Eichenroth benöthigt war, so mufste ich Gerbsäure in concentrirter Lösung mit Schwefelsäure spalten. Das rohe Eichenroth wurde wiederholt mit heifsem Wasser, hierauf mit siedendem Alkohol extrahirt. So gereinigt bildet es ein zu dicken bröcklichen Massen zusammengeballtes Pulver, welches dem Phlobaphen äufserlich durchaus gleicht und auch dessen Eigenschaften besitzt.

Die *Identität* des Phlobaphens und Eichenroths konnte in der That durch ein eingehendes Studium dargethan werden. Beide Stoffe besitzen nicht allein dieselben physikalischen Eigenschaften, sondern sie verhalten sich auch durchaus übereinstimmend gegen Reagentien, z. B. gegen Oxydationsmittel, Zinkstaub, schmelzendes Kali, Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid, rauchende Salzsäure, so dafs ich glaube, im nachfolgenden die beiden Körper gemeinschaftlich besprechen zu sollen.

---

*) Es erscheint daher nicht unmöglich, dafs die Gerbsäure in Berührung mit Haut eine ähnliche Reaction zeigt oder gar gespalten wird. Für diese Ansicht spricht auch der Umstand, dafs schwere Häute (Sohlleder) vor dem Gerben geschwellt werden.


Digitized by Google

Eigenschaften, Zusammensetzung und Derivate des Phlobaphens (Eichenroths).

Das Phlobaphen bildet ein zu Klumpen zusammengeballtes Pulver von röthlichbrauner Farbe. Es entwickelt, auf Platinblech erhitzt, zunächst geringe Mengen Dampf und verwandelt sich dann in schwer verbrennliche Kohle. Es löst sich nicht in siedendem Wasser, nicht in kaltem Alkohol, Aether und siedendem Benzol, nur spurenweise, wenn bei 100° getrocknet gar nicht, in siedendem absoluten Alkohol, nicht in der wässrigen Lösung anorganischer Säuren, nicht in concentrirter Essigsäure, weder in Soda- noch in Tanninlösung, in geringer Menge in siedendem Phenol, siedendem Kreosot, in etwas reichlicherer, aber immerhin sehr geringfügiger Quantität in der heifsen concentrirten Lösung von Glycerin. Wird das Phlobaphen mit Alkohol benetzt, so saugt es denselben auf; wird es mit gröfseren Mengen Alkohol gekocht, so quillt es auf und nimmt schwammartige korkähnliche Beschaffenheit an. In gleicher Weise, aber nicht so auffallend, wirkt siedendes Wasser.

Das Phlobaphen löst sich in ziemlicher Menge in Eichengerbsäurelösung auf, auch die Lösung des bei der Spaltung der Gerbsäure auftretenden Zuckers darf als Lösungsmittel für Eichenroth angesprochen werden.

Das Phlobaphen löst sich in den wässrigen Lösungen der Alkalien auf. Die Flüssigkeit ist rothbraun gefärbt und absorbirt Sauerstoff. Wird sie unter Ersatz des verdampfenden Wassers andauernd gekocht (drei Wochen lang), so erleidet das Phlobaphen eine partielle, jedoch geringfügige Zersetzung, insofern Aether der angesäuerten, vom Unlöslichen abfiltrirten Flüssigkeit Spuren einer krystallinischen Säure entzieht, deren Lösung von Eisenchlorid violett gefärbt wird.

Das Phlobaphen wird von Eisenchloridlösung geschwärzt.

Digitized by Google

Oxydationsmittel, z. B. concentrirte Salpetersäure oder verdünnte Chromsäure, verbrennen das Phlobaphen fast gänzlich zu Kohlensäure und Wasser. Die Einwirkung der Uebermangansäure auf alkalische Lösungen des Phlobaphens ist gleichfalls eine äufserst energische und führt wesentlich zu Kohlensäure und Wasser.

Wird Phlobaphen mit Wasser und Zinkstaub (mit oder ohne Zugabe von Schwefelsäure) gekocht, so entwickelt es einen an „Hagebutten" erinnernden Geruch. Wässrige schweflige Säure verändert es nicht.

Nicht günstigeren Erfolg hatten Versuche, aus dem Phlobaphen durch Erhitzen mit *Zinkstaub* einen aromatischen Kohlenwasserstoff abzuscheiden. Fein gepulvertes Phlobaphen oder Eichenroth wurde mit Zinkstaub (Gewichtsverhältnifs 1 : 4; 1 : 6) gemischt aus kleinen Retörtchen destillirt. Die Zersetzungsproducte, wesentlich aus Wasser, brennbaren, im Gemisch mit Luft detonirenden Gasen bestehend, enthalten nur so kleine Mengen öliger Substanzen beigemischt, dafs an deren Untersuchung nicht gedacht werden konnte. Das wässrige Destillat zeigte beim Versetzen mit Eisenchlorid die Reactionen einer verdünnten Brenzcatechinlösung.

Das Phlobaphen wird nach Grabowski durch *schmelzendes Kali* in Protocatechusäure und Phloroglucin umgewandelt; über die Ausbeute an diesen Stoffen giebt Grabowski nichts an. Ich habe den Versuch wiederholt und gröfsere Mengen Phlobaphen und Eichenroth (je 50 g) verarbeitet. Als Producte der Reaction habe ich mehrere Gramm Protocatechusäure, etwa 1 g Essigsäure und äufserst kleine Mengen einer phenolartigen Substanz, welche allerdings den Reactionen nach Phloroglucin sein kann, gewonnen.

Die Protocatechusäure zeigte die bekannten Reactionen. Sie wurde zum Ueberflufs mit von Kahlbaum bezogenem Material verglichen und damit identisch befunden.

Digitized by Google

Die Essigsäure wurde aus der mit Schwefelsäure angesäuerten, mit Aether ausgeschüttelten Schmelzlösung abdestillirt und in das so charakteristische Silbersalz umgewandelt.

Zu den Analysen des Phlobaphens und Eichenroths diente gepulvertes, durch Erhitzen auf 108° sorgfältig getrocknetes Material. Diese Temperatur ist zum Trocknen vollkommen genügend, die Proben verlieren beim Erhitzen auf höhere Temperatur nichts mehr an Gewicht.

a) *Phlobaphen* :

I. 0,2807 g Substanz lieferten 0,6161 CO_2 und 0,1130 H_2O.

II. 0,3117 g " " 0,685 " " 0,1156 "

b) *Eichenroth* :

III. 0,3616 g Substanz lieferten 0,7981 CO_2 und 0,1374 H_2O.

IV. 0,2972 g " " 0,6548 " " 0,1054 "

V. 0,2782 g Substanz *) " 0,6097 " " 0,1103 "

	Gefunden :				
	a.		b.		
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	59,86	59,93	60,19	60,08	59,79
H	4,47	4,12	4,22	3,94	4,40.

Die gefundenen Werthe entsprechen am besten der Formel $(C_{14}H_{10}O_6)_2 + H_2O$, welche in der Mitte der Formeln $C_{14}H_{10}O_6$ und $C_{14}H_{12}O_7$ liegt. Die im nachfolgenden beschriebenen Abkömmlinge des Phlobaphens leiten sich aber von einem Körper von der Zusammensetznng $C_{14}H_{10}O_6$ ab, weshalb mit gröfster Wahrscheinlichkeit diese Formel dem Phlobaphen zugeschrieben werden mufs. Den aufgestellten Formeln entsprechen die Zahlen :

	Berechnet für			Gefunden im Mittel
	$C_{14}H_{10}O_6$	$C_{14}H_{10}O_6 + {}^1/_2H_2O$	$C_{14}H_{12}O_7$	
C	61,31	59,36	57,53	59,97
H	3,65	3,89	4,11	4,23.

*) Das zur Analyse V benutzte Material stammt aus Gerbsäure, welche die mit Alkohol zweimal extrahirte Lohe noch an kaltes Wasser abzugeben vermochte.

Digitized by Google

Triacetylderivat des Phlobaphens (Eichenroths). — Das Phlobaphen (Eichenroth) wurde mit einem bedeutenden Ueberschufs von Essigsäureanhydrid in Röhren eingeschlossen und diese während acht Stunden auf 140° erwärmt. Beim Oeffnen der erkalteten Röhren konnte Druck nicht wahrgenommen werden, wohl aber bemerkte man, dafs das Essigsäureanhydrid in Hydrat übergegangen war. Der Röhreninhalt wurde mit Hülfe von Wasser in einen Kolben gespült und das in Wasser unlösliche Product so oft mit Wasser ausgekocht, bis letzteres längst aufgehört hatte auf Lackmuspapier zu reagiren. Das Product, von etwas lichterer Farbe als die Muttersubstanz, ähnelt dieser im sonstigen Verhalten durchaus. Es löst sich nicht in siedendem Wasser, Aether oder Alkohol, verliert aber bei andauerndem Kochen mit Wasser oder Alkohol Essigsäure. Die heifsen verdünnten Lösungen der Alkalien oder heifses, mit Magnesia usta versetztes Wasser entziehen dem Körper bei mehrstündiger Digestion alle Essigsäure. Die Resultate der Analysen des bei 108° getrockneten Productes lassen dasselbe als Triacetylphlobaphen erkennen.

Phlobaphenderivat :

I. 0,3342 g Substanz lieferten 0,7344 CO_2 und 0,1378 H_2O.

II. 0,4672 g Substanz lieferten 0,1564 $Mg_2P_2O_7$.

Eichenrothderivat :

III. 0,3200 g Substanz lieferten 0,7026 CO_2 und 0,1288 H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_7O_6(C_2H_3O)_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	60,00	59,93	—	59,88
H	4,00	4,58	—	4,47
$(C_2H_3O)_3$	31,50	—	29,36	—

Tribenzoylphlobaphen. — Wirken Benzoylchlorid und Phlobaphen im geschlossenen Rohr bei 130° auf einander ein, so werden grofse Massen von Salzsäure in Freiheit gesetzt, weshalb es zur Vermeidung von Explosionen räthlich ist, mit kleinen Mengen Substanz zu operiren. Das Benzoylderivat

Digitized by Google

ist ungleich zersetzlicher als das Acetylderivat des Phlobaphens, selbst häufig erneuerter siedender Alkohol entzieht ihm unter Rothfärbung das nur lose gebundene Benzoyl. Noch energischer wirken alkalische Laugen auch in sehr grofser Verdünnung auf das Benzoylderivat ein, so dafs die Trennung dieser Substanz von der Benzoësäure eine recht langwierige Operation ist, da sie einzig und allein mit heifsem Wasser bewerkstelligt werden mufs. Das Benzoylderivat besitzt im feuchten Zustand schwärzliche, im trocknen Zustand grauschwarze Farbe. Der Körper mufs im Exsiccator und durch kurzes Erhitzen auf 100° getrocknet werden; bei länger dauerndem Erhitzen zersetzt er sich.

0,3743 g Substanz lieferten 0,9922 CO_2 und 0,1478 H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_7O_6(C_7H_5O)_3$	Gefunden
C	71,66	72,29
H	3,78	4,38.

Das Tribenzoyleichenroth wurde durch fortgesetztes Auskochen mit Alkohol oder durch Auskochen mit heifser verdünnter Sodalösung entbenzoylirt. Das zurückgewonnene Eichenroth wurde getrocknet und analysirt.

Mit Alkohol erhaltenes Product :

0,2804 g Substanz lieferten 0,6557 CO_2 = 63,78 C, und 0,0954 H_2O = 3,79 H.

Mit Soda gewonnenes Product :

0,2356 g Substanz lieferten 0,5193 CO_2 = 60,11 C, und 0,0840 H_2O = 3,96 H.

Die Werthe, welche bei der letzten Analyse gefunden worden sind, entsprechen annähernd den Zahlen, welche dem Eichenroth zukommen (C = 61,3, H = 3,65).

Einwirkung rauchender Salzsäure auf Phlobaphen und Eichenroth. — Besonders bemerkenswerth und durchaus gleichartig ist das Verhalten dieser Körper gegen rauchende Salzsäure (oder Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127°), welche aus denselben beim Erhitzen die Elemente der Kohlensäure

Digitized by Google

und des Wassers abspaltet. Die Zersetzung ist nicht gerade von auffälligen Umständen begleitet; es konnte aber durch eingehendes Studium festgestellt werden, dafs sie besonders durchgreifend ist, wenn während der Operation die Temperatur hoch ist und möglichst lange zur Wirkung kommt. Die Zersetzung beginnt schon bei 150°, wird lebhafter bei 180°, erreicht ein Maximum bei 230°. Im Aeufsern unterscheiden sich die erzeugten Producte von den Muttersubstanzen nur durch ihre glänzend schwarze Farbe, sie besitzen im übrigen deren physikalische Eigenschaften, weshalb ihre Trennung von denselben, wenn sie damit gemischt sind, unausführbar ist.

Nebenproducte entstehen bei der Reaction nur in äufserst geringer Menge. Die Salzsäure nimmt zwar eine lichtgelbe Färbung an, hinterläfst aber beim Verdampfen nur Spuren eines in Wasser leicht löslichen gelben Körpers, der von wässriger schwefliger Säure entfärbt wird. Die Menge der erzeugten Kohlensäure, bei niederer Temperatur geringfügig, wächst mit der Temperatur; nach dem Erhitzen auf 230° ist so viel Kohlensäure gebildet, dafs dieselbe wegen Ueberschäumens der Flüssigkeit sich nicht mehr gut bestimmen läfst.

Es verloren z. B. 1,505 g Substanz bei 150° 15 ccm Kohlensäure, d. h. 0,022 g, bei 180° 52 ccm oder 0,078 g. Vorausgesetzt das Molecul $C_{14}H_{10}O_6$ würde ein Molecul Kohlensäure abgespalten haben, so hätten 0,2417 g CO_2 gefunden werden müssen, denn:

$$\underset{274}{C_{14}H_{10}O_6} : \underset{44}{CO_2} = 1{,}505 : 0{,}2417.$$

Ich lasse eine Anzahl Analysen von Substanzen, welche bei niederer Temperatur (unterhalb 230°) bereitet worden sind, unerwähnt, obwohl dieselben sehr gut das gleichartige Verhalten des Phlobaphens und des Eichenroths bei dieser Reaction, sowie den Verlauf der letzteren erkennen lassen. Zwischen der Höhe der Temperatur und Dauer der Operation einerseits und der Höhe des Kohlenstoffgehaltes der erzeugten Producte andererseits läfst sich eine bestimmte Proportionalität

Digitized by Google

nachweisen. Die im nachfolgenden mitgetheilten Analysendaten beziehen sich auf Substanzen, welche bei 230° bereitet worden sind. Die Körper bilden schwarze glänzende Pulver und geben auf Porcellan einen braunen Strich.

Phlobaphenderivat :

I. 0,2680 g Substanz lieferten 0,6693 CO_2 und 0,0893 H_2O.
II. 0,2512 g Substanz lieferten 0,6318 CO_2 und 0,0903 H_2O.

Eichenrothderivat :

III. 0,3099 g Substanz lieferten 0,7812 CO_2 und 0,0999 H_2O.

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	68,11	68,59	69,07
H	3,74	3,98	3,58.

Ermöglichen die gefundenen Werthe auch nicht die Aufstellung einer Formel, so beweisen sie doch die Annahme, dafs die Producte aus dem Phlobaphen durch Austritt von Kohlensäure und Wasser entstehen. Noch begründeter wird dieser Beweis durch den Umstand, dafs es mir gelungen ist, auf synthetischem Wege einen Stoff darzustellen, der sowohl in der Zusammensetzung, als in den Eigenschaften mit jenen Körpern so sehr übereinstimmt, dafs man sich versucht fühlt, an Identität zu denken.

Pyrogallolanhydrid *). — Wird Pyrogallol mit rauchender Salzsäure auf 160 bis 180° erhitzt, so verwandelt sich eine reichliche Menge desselben in einen intensiv schwarzen Stoff, Pyrogallolanhydrid, das durch andauerndes Waschen mit heifsem Wasser, Auflösen in Natronlauge und sofortiges Ausfällen mit

*) Von wesentlichem Nutzen erwies sich meine Bekanntschaft mit den Eigenschaften der Anhydride des Resorcins, welche Körper ich in meiner Präparatensammlung besitze. Ich entdeckte diese Substanzen im Winter 1875 auf 1876, berichtete über dieselben : Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 182. Da kurz darauf Barth dieselben Körper beschrieb : Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 308 und in Gemeinschaft mit Weidel auf dieselben zurückkam : Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 1464, so hielt ich es damals für angezeigt, meine Arbeit abzubrechen.

Digitized by Google

verdünnter Salzsäure von unveränderter Pyrogallussäure zu trennen ist. Das Anhydrid ist in unreinem Zustande, d. h. so lange ihm etwas Pyrogallol anhaftet, welches sich nur schwer entfernen läfst, in heifsem Wasser und heifsem Alkohol etwas löslich, *es wandelt Haut ganz ebenso in* allerdings *schwarz gefärbtes Leder* um, wie eine Lösung von *phlobaphenhaltiger Gerbsäure braunes Leder erzeugt*, in ganz reinem Zustand ist es aber in den genannten Agentien unlöslich. Wird der Körper auf Platinblech geglüht, so verglimmt er wie Kohle, nichts in seinem Verhalten erinnert an seine Herkunft.

Der Körper wurde bei 110° getrocknet und analysirt.

I. 0,2615 g Substanz lieferten 0,6590 CO_2 und 0,0842 H_2O.

II. 0,2652 g Substanz lieferten 0,6698 CO_2 und 0,0843 H_2O.

Der Körper wurde nochmals in verdünnter Natronlauge aufgelöst, mit Salzsäure ausgefällt, zunächst durch Decantation, dann durch Filtriren mit Hülfe der Saugpumpe ausgewaschen (die Operation dauert 3 Wochen), wieder bei 110° getrocknet und analysirt.

III. 0,3413 g Substanz lieferten 0,8695 CO_2 und 0,0999 H_2O.

Die gefundenen Werthe entsprechen am besten der Formel $(C_{12}H_6O_3)_2 + H_2O = 4\,C_6H_6O_3 - 5\,H_2O$.

	Berechnet für $(C_{12}H_6O_3)_2 + H_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	69,75	68,95	68,88	69,48
H	3,53	3,58	3,58	3,25.

Vielleicht dürfte der schwarze Körper aus einem Gemisch der beiden Pyrogallolanhydride $C_{12}H_6O_3$ und $C_{12}H_8O_4$ bestehen, eine Annahme, gegen welche zur Zeit nichts eingewendet werden kann.

Constitution des Phlobaphens. — Das Pyrogallolanhydrid gleicht den oben beschriebenen Abkömmlingen des Phlobaphens so vollständig, dafs man zunächst versucht ist dieselben für identisch zu halten. Die nahe Uebereinstimmung der chemischen und physikalischen Eigenschaften könnte aber auch auf

Digitized by Google

Homologie beruhen und diese Annahme scheint mir den thatsächlichen Verhältnissen besser zu entsprechen, zumal dieselbe auch die Beziehungen zwischen Phlobaphen und Tannin am besten erklärt.

Wie das Tannin als Anhydrid des Carboxylpyrogallols zu betrachten ist, so mufs das Phlobaphen als Anhydrid von Methyl- *) und Carboxylpyrogallol aufgefafst werden, dessen Constitution durch den Ausdruck :

$$\begin{array}{c} \text{-CO—O-} \\ H_2C_6\begin{array}{l}\text{-OH}\\ \text{-OH}\end{array}\ \text{HO-}C_6H_2\,.\,CH_3 \\ \text{—O—} \end{array}$$

Phlobaphen

wiedergegeben wird.

Die Formel enthält drei durch Radicale ersetzbare Wasserstoffatome. Sie erklärt die Eigenschaft des Phlobaphens, unter Verlust von Kohlensäure und Wasser einen Körper zu

---

*) Die Methylpyrogallussäure ist vor kurzem von A. W. Hofmann entdeckt worden (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12**, 1374). Nach Hofmann's Vorschrift habe ich von A. Grätzel in Hannover bezogenes Buchenholztheeröl in die Benzoylverbindungen verwandelt. Ich konnte, da mir nur verhältnifsmäfsig wenig Material zu Gebote stand (etwa 2 k), nur Producte erhalten, welche bei 113°, 111°, 109°, 107°, 104 bis 105° schmolzen. Das bei 113° schmelzende Krystallgemisch wurde mit alkoholischem Alkali zerlegt, die gewonnene Substanz war wesentlich Pyrogallussäuredimethyläther; derselben mufste etwa entstandener Methylpyrogallussäuredimethyläther beigemischt sein. Rauchende Salzsäure spaltete sie bei 160° in Chlormethyl, Pyrogallol und schwarze unlösliche Substanzen, welche den oben beschriebenen durchaus entsprechen. Aufserdem fand sich noch ein bis jetzt nicht untersuchter schön krystallisirender Körper vor.

Eine gröfsere Anzahl hochsiedender, theils flüssiger, theils krystallisirter Buchenholztheeröle, welche mir Herr Grätzel übersendet hat, lieferten beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160° stets die schwarzen Körper, neben Chlormethyl und Pyrogallol; concentrirte Salzsäure lieferte Chlormethyl und reichlich Pyrogallol, weniger lösliche Stoffe.

Digitized by Google

bilden, welcher als Condensationsproduct des Pyrogallols und Methylpyrogallols die Eigenschaften des Pyrogallolanhydrids besitzen mufs. Endlich widerspricht die Formel keineswegs der Bildung der Protocatechusäure, ja selbst nicht der des Phloroglucins beim Schmelzen des Phlobaphens mit Kalihydrat.

Zucker. — Nachdem im obigen die Constitution des einen Bestandtheils der Eichengerbsäure entwickelt worden, läfst sich für letztere Substanz, deren zweites Spaltungsproduct bekanntlich Zucker ist, leicht eine Formel aufstellen. Dieselbe mufs gleich sein :

$$C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_{10}O_6 = C_{20}H_{22}O_{12},$$

vermindert um eine gewisse Anzahl von Moleculen Wasser.

Der Zucker ist bereits von Grabowski, nach welchem er die Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_9$ besitzen soll, untersucht worden. Derselbe bildet, nachdem er von sauren Materien, welche ihm in kleiner Menge anhaften, durch Behandlung mit Bleiessig und Schwefelwasserstoff, dann mit Barytwasser und Kohlensäure befreit worden ist, einen dicken, Fehling'sche Lösung energisch reducirenden Syrup von süfsem, zugleich widerlich bitteren Geschmack und schwach saurer Reaction. Da sich der Untersuchung der Substanz Schwierigkeiten in den Weg stellten, liefs ich sie mehrere Monate hindurch in einem mit Papier überbundenen Gefäfse stehen. Als ich kürzlich dieses Gefäfs schüttelte, beobachtete ich, dafs der Boden desselben mit kleinen glänzenden Krystallen bedeckt war. Dieselben wurden gesammelt, durch Abpressen und Umkrystallisiren gereinigt. Der Körper löst sich in heifsem Wasser leichter als in kaltem. Aus dieser Lösung setzt er sich in kleinen glänzenden Krystallen ab, welche zwischen den Zähnen knirschen und schwach süfs schmecken. Der Körper löst sich in Sodalösung nicht leichter als in Wasser; die alkalische Lösung bräunt sich beim Erhitzen. Ebenso wird erwärmte Schwefelsäure beim Eintragen einer Spur des Körpers stark

Digitized by Google

gebräunt. Derselbe reducirt Fehling'sche Lösung nicht, in nur geringem Grade ammoniakalische Silberlösung und giebt mit Eisenchlorid keine Reaction. Er schmilzt oberhalb 220° nicht ohne Zersetzung. Dieselben Eigenschaften besitzt aber der Quercit *). Die Identität geht ferner aus den Resultaten zweier Analysen hervor.

0,2437 g Substanz lieferten 0,3932 CO_2 und 0,1454 H_2O.

0,2243 g Substanz lieferten 0,3608 CO_2 und 0,1514 H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{12}O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	43,90	44,00	43,87
H	7,32	6,71	7,50.

Unterliegt es nun auch keinem Zweifel, dafs der Körper Quercit ist, so bleiben doch die Fragen zu erledigen, ob derselbe schon ursprünglich in der Rinde enthalten war, oder ob er vielleicht im Verlauf der Zeit durch intramolekulare Zersetzung aus dem Zucker entstanden ist. In jedem Fall müfste er an der Stelle gefunden werden, wo ich ihn fand. In der Hoffnung, Quercit aus dem oben beschriebenen Zucker erhalten zu können, behandelte ich die Lösung des letzteren mit Zinkstaub und Schwefelsäure auf dem Wasserbad. Der Versuch hatte zwar nicht das gehoffte Ergebnifs, entscheidet aber keineswegs die Fragen.

Lohgerberei. — In der vorstehenden Abhandlung wurden die Stoffe beschrieben, welche in der Lohe enthalten und für die Lohgerberei von so aufserordentlicher Bedeutung sind. Ebenso ist die Thatsache, dafs das Phlobaphen und die Gerbsäure sich bezüglich der physikalischen Eigenschaften wechselseitig beeinflussen, besonders hervorgehoben worden.

Die Gerbsäure ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel des

*) Der Quercit soll bei 235° schmelzen. Ich hatte stets nur geringe Mengen der Substanz und konnte daher nicht öfters umkrystallisiren.

Digitized by Google

Phlobaphens, dieser an und für sich unlösliche Stoff hält mit grofser Energie Gerbsäure zurück.

Wird mit diesen Thatsachen zusammengehalten die Knapp'sche Definition von Leder : „Leder ist Haut, deren Fasern durch Zwischenlagerung eines (unlöslichen) Stoffs am Verkleben behindert werden", so drängt sich von selbst die Ansicht auf, das Phlobaphen sei das eigentlich gerbende Princip bei der Lohgerberei, die Gerbsäure vermittle nur dessen Einverleibung in die Haut.

Es ist nun in der Lohe eine gröfsere Menge Phlobaphen aufgespeichert, als die zugleich darin vorhandene Gerbsäure in Lösung überzuführen vermag; es würde also bei dem gewöhnlichen Gerbeverfahren ein Verlust von gerbender Materie stattfinden, der allerdings durch Ausziehen der Lohe mit möglichst starker Gerbsäurelösung verringert werden könnte. Grofse praktische Bedeutung würde eine diesen Umstand berücksichtigende Methode nicht besitzen, denn es würde der concentrirte Auszug beim Verdünnen mit Wasser einen Theil des gelösten Phlobaphens ausfallen lassen, der verloren gehen würde. Aufserdem eignen sich erfahrungsmäfsig zur guten Gerbung der Haut nur verdünnte Gerbebrühen, in concentrirten Lösungen „erschreckt" dieselbe, wie der Gerber sagt und wie ich durch eigene Versuche bestätigen kann.

Endlich kommt bei der Gerbung nicht allein das Phlobaphen in Betracht; wie ich in Folge eingehender Untersuchung gefunden habe, ist die Gerbsäure *) ganz wesentlich bei derselben betheiligt.

In feine Stücke zerschnittenes lohgares Leder (eine halbe Kuhhaut) wurde nach vollkommenem Auswaschen mit Wasser bei Luftabschlufs mit 4 procentiger Sodalösung extrahirt. Es entweicht keine Kohlensäure. Die braunen Auszüge wurden

*) Siehe auch die Anmerkung auf Seite 273.

Digitized by Google

mit Essigsäure übersättigt und ohne weiteres mit Bleiacetatlösung ausgefällt.

Nachdem das Bleisalz mit Wasser gut ausgewaschen, sodann in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zerlegt worden war, liefs man die Flüssigkeit ohne das Schwefelblei abzufiltriren auf dem Wasserbade möglichst eintrocknen; der Rückstand wurde in einem geräumigen Kolben mit Alkohol extrahirt. Die braune Lösung nach dem Filtriren verdampft hinterliefs einen Rückstand, welcher alle Eigenschaften eines Gemenges von Gerbsäure und Phlobaphen besafs und durch andauernde Behandlung mit siedendem Wasser u. s. w. in diese Bestandtheile zerlegt werden konnte. Die gewonnene Gerbsäure wurde durch Schwefelsäure in Zucker und Eichenroth gespalten.

War auch hierdurch mit Sicherheit bewiesen, dafs Gerbsäure und Phlobaphen gemeinschaftlich die Gerbung der Haut veranlassen, so blieb doch noch die Frage zu beantworten, welcher von beiden Stoffen vorwaltet. Diese Frage mufs entschieden zu Gunsten des Phlobaphens beantwortet werden.

Wenn Leder auch drei- bis viermal mit verdünnter Sodalösung ausgezogen worden ist, so besitzt es, obwohl ihm Soda nur mehr wenig entzieht, immer noch eine rothbraune Farbe. Wird es jetzt mehrmals mit verdünnter Natronlauge behandelt, so giebt es mächtige Quantitäten eines Gemisches von viel Phlobaphen und sehr wenig Gerbsäure ab. Bis das Leder durchscheinend wird, mufs diese Extraction *) mindestens zehnmal wiederholt werden. Die zurückbleibende Schwarte besitzt immer noch lichtbraune, in der Mittelzone etwas dunklere Farbe, sie verwandelt sich beim Kochen mit Wasser

*) Dafs die Extraction nur so langsam erfolgt, ist vielleicht durch das schlechte Diffusionsvermögen alkalischer Laugen, vielleicht auch durch eine Art Rückwärtsgerbung verursacht.


Digitized by Google

gröfstentheils in Leim. Wird sie nach hinlänglichem Auswaschen mit kaltem destillirten Wasser in den Exsiccator verbracht, so schrumpft sie zu einer bräunlich-grauen Masse (deren Anblick immer noch an Leder erinnert) zusammen und bewahrt dieses Aussehen auch bei längerem Erhitzen auf 100° (bis zur Gewichtsconstanz). So getrocknete Schwarte quillt beim Verbringen in Wasser schnell wieder auf. Eine Stickstoffbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz ergab einen Werth, welcher den, der für Haut *) gefunden worden ist (bis zu 18 pC.), nur wenig überschreitet.

9,3376 g Substanz lieferten bei 17° und 736 mm Barometerstand 53,5 ccm Stickstoff, entsprechend 18,14 pC.

Mit Sicherheit ist demnach bewiesen, dafs Phlobaphen und Gerbsäure in dem Lohgerbeprocefs die Hauptrollen spielen, es darf mit grofser Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, dafs das Phlobaphen das eigentlich gerbende Princip ist **).

Die Beziehungen, welche ich zwischen den durch Salzsäure erzeugten Zersetzungsproducten des Phlobaphens und dem Pyrogallolanhydrid nachgewiesen habe, erwecken die Aussicht, Producte der Buchenholztheerfabrikation in brauchbares Gerbematerial umwandeln zu können.

Braunschweig, 20. Februar 1880.

*) Wahrscheinlich lösen die Alkalien stickstoffarme Hautbestandtheile. Die zur Stickstoffbestimmung verwendete Methode ergiebt etwas zu hohe Werthe.

**) Vielleicht ist diesen Stoffen in den Pflanzen eine ähnliche Mission zuertheilt, so dafs man die Rinde des Baumes als durch Phlobaphen und Gerbsäure erzeugtes „pflanzliches Leder" zu betrachten hätte.

Digitized by Google

Neue Synthese von Kohlenstoffsäuren;

von *A. Geuther.*

Nachdem Berthelot *) im Jahre 1855 die Bildung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Kalihydrat kennen gelehrt hatte, habe ich im Jahre 1858 die Bildung der Propionsäure aus Kohlenoxyd und Natriumalkoholat versucht **). Ich habe die Bildung dieser Säure bei der Einwirkung beider Substanzen auf einander im Wasserbade nicht constatiren, sondern nur Ameisensäure, das Einwirkungsproduct des Kohlenoxyds auf Natriumhydroxyd, nachweisen können. Im Jahre 1861 hat darauf Berthelot ***) bei Versuchen über die Absorption des Kohlenoxyds durch Lösungen oder Gemische von Alkalien resp. alkalischen Erden und Alkoholen, wie er angiebt, die Bildung von etwas Propionsäure neben Ameisensäure bei der Absorption von Kohlenoxyd durch die Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol oder von Natriumalkoholat beobachtet. Schliefslich hat im Jahre 1871 Hagemann †) bei 20 stündiger Einwirkung von Kohlenoxyd auf eine aus 20 g Metall bereitete Menge von Kalium- resp. Natriumalkoholat neben viel Ameisensäure eine so kleine Menge von Propionsäure erhalten, dafs „die freie Säure und andere Salze (aufser dem Silbersalz) nicht genauer untersucht werden konnten.“

Bei allen diesen Versuchen war alkoholisches Metallalkoholat und keine höhere Temperatur als 100° angewandt worden. Da die alkoholfreien Metallalkoholate aber eine beträchtlich höhere Temperatur, bis über 200°, ertragen können, so

*) Compt. rend. **41**, 955.

) Diese Annalen **109, 73.

***) Ann. chim. phys. [3] **61**, 463.

†) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 877.

Digitized by Google

war es wahrscheinlich, dafs die Absorption des Kohlenoxyds durch diese bei einer Temperatur über 100° rascher vor sich gehen und die Bildung der Propionsäure bei Anwendung von Natriumalkoholat in reicherem Mafse eintreten werde. Um diefs zu prüfen habe ich Herrn Dr. O. Frölich veranlafst, eine Anzahl von Versuchen auszuführen.

Diese Versuche haben ergeben, dafs bei Anwendung von kohlenstoffarmen Alkoholaten, wie Methylat und Aethylat, in der That durch einfachen Zugang von Kohlenoxyd zum Alkoholat die um einen Kohlenstoff (als das Alkoholat) reichere Säure entsteht, und zwar in gröfserer Menge, als seither beobachtet wurde, dafs aber bei Anwendung kohlenstoffreicherer Alkoholate, wie z. B. beim Amylat, diefs nicht mehr der Fall ist, dafs dann vielmehr andere Säuren, nämlich substituirte Valeriansäuren, gebildet werden. Diefs gab Veranlassung weitere Versuche anzustellen, durch welche dargethan wurde, dafs die Bildung dieser substituirten Säuren von der Gegenwart der Salze von Kohlenstoffsäuren abhängig ist (beim Amylat von der Gegenwart valeriansauren Salzes abhängig war, gebildet unter dem Einflufs vorhandenen Natriumhydroxyds aus Amylat) und dafs sie dadurch entstehen, dafs das Kohlenoxyd vom Alkoholat das Natriumoxyl und von der Säure ein Mischungsgewicht Wasserstoff des Kohlenwasserstoffrests zugleich wegnimmt, damit Natriumformiat bildend, während für den weggegangenen Wasserstoff der Säure sogleich der verbleibende Alkylrest des Alkoholats eintritt. Auf diese Weise entstehen einfach- und mehrfach-substituirte Säuren. Aber der Alkylrest tritt nicht immer unverändert ein, sondern erst, nachdem er sich in einen wasserstoffärmeren Rest unter Verlust von zwei Mischungsgewichten Wasserstoff, welcher frei wird, umgewandelt hat. Diefs findet vorzüglich, vielleicht sogar nur, bei den kohlenstoffreicheren Alkylresten, wie beim Amyl statt, wo dann einfache oder mehrfache Amenylsubstitutionsproducte auftreten.

Digitized by Google

I. Ueber die Einwirkung von Kohlenoxyd auf die alkoholfreien Natriumalkoholate des Aethyl-, Methyl- und Amylalkohols bei höherer Temperatur;

von Dr. *Oscar Frölich.*

1) *Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumäthylat.*

Das im Wasserstoffstrom bereitete, im Oelbade ganz alkoholfrei gemachte Alkoholat wurde rasch gepulvert, in ein weites Glasrohr gebracht, das sich in einem langen Luftbad befand, und darin der Wirkung des aus einem Gasometer zugeleiteten, aus gelbem Blutlaugensalz bereiteten trocknen Kohlenoxydgases ausgesetzt. Das Luftbad enthielt drei Thermometer und wurde durch drei Bunsen'sche Lampen auf etwa 190° erhitzt. Anfangs trat bei nicht sehr langsamem Strom die volle Absorption des Kohlenoxydgases ein, später wurde das Gas so langsam darüber geleitet, dafs am Ende des Rohrs, welches durch einen Kork verschlossen war, der ein nach oben gebogenes und am Ende verjüngtes Gasleitungsrohr trug, ein Anbrennen des Kohlenoxyds nicht möglich war. Erst wenn das Kohlenoxyd auch bei sehr langsamem Zuströmen sich am Ende entzünden liefs, wurde die Einwirkung als beendigt angesehen, was bei 35 g Alkoholat nach 15 Stunden der Fall war. Im Einwirkungsrohr selbst hatte sich nach dieser Zeit an dem etwas nach unten geneigten Ende eine geringe Menge Flüssigkeit angesammelt, die sich als Alkohol erwies und wahrscheinlich der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit auf das Alkoholat während des Pulverns und Einfüllens ihre Entstehung verdankt.

Die nach beendigter Einwirkung etwas gebräunt aussehende Masse wurde in einen Kolben geschüttet, mit Wasser übergossen und die dunkelroth gefärbte alkalische Lösung der Destillation unterworfen, bis aller Alkohol entfernt war. Das Destillat bestand nur aus verdünntem Alkohol. Die zu-

Digitized by Google

rückgebliebene concentrirte wässrige alkalische Lösung wurde nun abgekühlt und allmälig mit soviel Schwefelsäure versetzt, dafs alles vorhandene Natrium in saures Sulfat verwandelt sein mufste, und schliefslich so lange destillirt, bis nur noch geschmolzenes saures Natriumsulfat im Kolben zurückgeblieben war. Das Destillat reagirte stark sauer und zeigte auf seiner Oberfläche eine Menge kleiner Oeltröpfchen, deren Auftreten nicht zu erklären war und die ihrer geringen Quantität halber, da es zunächst ja auf die Nachweisung etwa gebildeter Propionsäure ankam, aufser Acht gelassen wurden. Da das saure Destillat jedenfalls aus Natriumhydroxyd und Kohlenoxyd entstandene Ameisensäure enthalten mufste, so wurde, nachdem diese Säure durch ihr Verhalten zu einer Silberlösung auch nachgewiesen war, zur Zerstörung derselben das gesammte Destillat mit überschüssigem Quecksilberoxyd so lange gekocht, bis eine Reduction des letzteren nicht mehr eintrat (die Menge des reducirten Quecksilbers zeigte 3 g Ameisensäure an), durch Schwefelwasserstoff alles gelöste Quecksilber niedergeschlagen und durch Filtriren entfernt, der überschüssige Schwefelwasserstoff durch längeres Kochen des sauren Filtrats am Rückflufskühler verjagt und danach dasselbe mit reinem Natriumcarbonat neutralisirt. Nach dem Eindampfen der Lösung hinterblieben 2 g weifses, in absolutem Alkohol lösliches zerfliefsliches Salz, dessen Natriumgehalt 26,7 pC. betrug. Diese Zahl zeigte an, dafs das Salz nicht reines propionsaures Salz sein konnte, sondern wahrscheinlich ein Gemenge sei von essigsaurem, dessen Natriumgehalt 28,0 pC. und von propionsaurem, dessen Natriumgehalt 24,0 pC. beträgt.

Um eine gröfsere Menge des Salzes zu erhalten, wurde die im vorhergehenden beschriebene Einwirkung des Kohlenoxyds mit denselben Mengen und auf ganz gleiche Weise mehrmals wiederholt, die Gesammtmenge des trocknen Salzes mit so viel destillirter Schwefelsäure, als zur Bildung

Digitized by Google

von saurem Natriumsulfat erforderlich war, langsam übergossen und destillirt. Das Destillat besafs einen an Essigsäure und Buttersäure erinnernden Geruch, es wurde in wasser- und alkoholfreiem Aether gelöst und mit Chlorcalcium vollständig entwässert. Nachdem der Aether bei möglichst niederer Temperatur abdestillirt war, destillirte die zurückbleibende Säure zwischen 120 und 140°. Da eine Trennung des danach offenbar aus Essigsäure und Propionsäure bestehenden Säuregemisches nicht möglich war, wandte ich, um diesen Zweck zu erreichen, zwei andere Methoden an.

Die erste Methode basirte auf der Thatsache, dafs das Natriumsalz der Propionsäure in absolutem Alkohol leichter löslich ist, als das Natriumsalz der Essigsäure. Es wurde die Hälfte der destillirten Säure wieder in trocknes Natriumsalz verwandelt und dasselbe mit einer zur Lösung unzureichenden Menge absoluten Alkohols in der Sonnenwärme digerirt, bis sich etwa die Hälfte des Salzes gelöst hatte.

Nach dem Filtriren wurde der Rückstand analysirt. Sein Natriumgehalt wurde zu 27,9 pC. gefunden. Er bestand also, da er auch alle übrigen Eigenschaften des betreffenden Salzes besafs, aus Natrium*acetat*. Von dem in Lösung gegangenen Salz wurde der Alkohol im Wasserbade abdestillirt und noch einmal in der Sonnenwärme mit einer unzureichenden Menge Alkohol digerirt. Das wieder in Lösung gegangene Salz wurde nach dem Filtriren abermals durch Destillation aus dem Wasserbade alkoholfrei gemacht und hinterblieb nun als ein amorphes, in Alkohol sehr leicht lösliches Salz, dessen Natriumgehalt 24,0 pC. betrug und dessen Kohlenstoffgehalt zu 37,6 pC., der Wasserstoffgehalt zu 5,3 pC. gefunden wurde. Es war also reines Natrium*propionat*, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet für $C_3H_5NaO_2$	Gefunden
C	37,5	37,6
H	5,2	5,3
Na	24,0	24,0.

Digitized by Google

Die zweite Methode basirte auf der von Liebig gefundenen Thatsache, dafs die kohlenstoffärmere Säure immer die stärkere Säure ist und durch fractionirte Sättigung eines Säuregemisches zuerst diese Säure in Salz übergeführt wird. Namentlich ist diefs mit der Essigsäure der Fall. Die Säure wurde deshalb zu einem Dritttheil mit reinem Natriumcarbonat gesättigt und hierauf der Destillation unterworfen. Mit dem Destillat wurde auf gleiche Weise mehrmals eben so verfahren. Die zuletzt noch übergegangene Säure lieferte ein in absolutem Alkohol leicht lösliches, zerfliefsliches Natriumsalz, dessen Natriumgehalt 24,1 pC. betrug, d. h. die zuletzt noch überdestillirte Säure war *Propionsäure.* Das Silbersalz dieser Säure, welches durch Neutralisation derselben mit Argenticarbonat erhalten wurde und aus nadelförmigen, zu Warzen vereinigten Krystallen bestand, war *propionsaures* Salz, denn sein Silbergehalt wurde zu 59,5 pC. (berechnet 59,7 pC.) gefunden.

Die verhältnifsmäfsig bedeutende Menge von Essigsäure, welche bei diesen Versuchen neben Propionsäure mit entstanden war, konnte nur durch die Einwirkung vorhandenen Natriumhydroxyds auf das Aethylat entstanden sein nach der Gleichung :

$$C_2H_5ONa + 2\,NaOH = C_2H_3O_2Na + Na_2O + 4\,H.$$

Es liefs sich vermuthen, dafs diese Einwirkung vorzüglich sich bei hoher Temperatur verwirklichen werde; deshalb wurden einige Einwirkungen des Kohlenoxyds auf das Natriumäthylat ganz so, wie oben ausgeführt, vorgenommen, mit dem Unterschiede aber, dafs das Luftbad nur auf 160° erhitzt wurde. Der Natriumgehalt des aus dem Säuregemisch dargestellten Salzgemisches betrug nun nicht wie früher 26,7, sondern nur 25,0 pC. Es war also bei der bei 160° verlaufenen Einwirkung relativ viel weniger Essigsäure als Propionsäure gebildet worden.

Digitized by Google

2) *Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriummethylat.*

Die Einwirkung geschah auf analoge Weise wie beim Aethylat. Verwandt wurden 39 g Methylat. Die Einwirkung wurde bei 160° vor sich gehen gelassen; sie verlief analog, wie beim Aethylat. Nachdem dieselbe beendigt war, wurde der trockne Röhreninhalt mit Wasser destillirt, bis aller Methylalkohol übergegangen war, danach der Kolbenrückstand mit der nöthigen Menge Schwefelsäure destillirt, das Destillat mit Quecksilberoxyd im Ueberschufs gekocht, wodurch 3,4 g Ameisensäure oxydirt wurden, das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff entfernt, durch längeres Kochen am Rückflufskühler das überschüssige Schwefelwasserstoffgas verjagt und nach der Filtration die saure Flüssigkeit mit reinem Natriumcarbonat neutralisirt. So wurde eine kleine Menge in absolutem Alkohol löslichen Salzes gewonnen, das beim vorsichtigen Erhitzen erst ohne Zersetzung schmolz und dessen Natriumgehalt zu 28,1 pC. gefunden wurde. Natrium*acetat* verlangt 28,0 pC. Diefs Resultat sowohl, als das übrige Verhalten des Salzes zeigen, dafs in der That bei der Einwirkung des Kohlenoxyds auf Natriummethylat bei 160° *Essigsäure,* wenn auch in geringer Menge gebildet wird.

3) *Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumamylat.*

Es wurde in gleicher Weise, wie bei den vorigen Versuchen, über 45 g trocknes fein gepulvertes Natriumamylat, welches aus rectificirtem Gährungsalkohol bereitet worden war *), ein langsamer Strom von Kohlenoxyd bei etwa 210°

*) Bei Gelegenheit der häufigen Darstellung von verschiedenen Natriumalkoholaten habe ich die Zusammensetzung der Krystalle, welche sich aus der gesättigten alkoholischen Lösung je ausscheiden, von neuem untersucht. Geuther (Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaften 4, 16) hat nach

Digitized by Google

geleitet, bis keine Absorption des letzteren mehr zu bemerken war. Auch hierbei sammelte sich an dem kälteren Endtheil des Rohrs eine geringe Menge Flüssigkeit, die Siedepunkt und Geruch des Amylalkohols besafs. Nach vollendeter Einwirkung wurde der Röhreninhalt, welcher stark gebräunt und etwas zusammengebacken war, in einem Kolben in Wasser gelöst. Dabei schied sich auf der Oberfläche eine bräunliche Oelschicht ab, welche unter Zurücklassung des färbenden harzartigen Körpers mit den Wasserdämpfen fast vollständig

---

den analytischen Resultaten, welche Scheitz erhielt, für die Natriumäthylatkrystalle die Formel $C_2H_5NaO + 2\,C_2H_6O$ aufgestellt. Danach hat Marsh (daselbst **4**, 243) durch neue Versuche diese Formel bestätigt. Trotzdem hat Wanklyn (diese Annalen **150**, 200) später die Zusammensetzung der Krystalle als der Formel $C_2H_5NaO_2 + 3\,C_2H_6O$ entsprechend angegeben.

Ich verfuhr zu ihrer Darstellung anders als Scheitz und anders als Marsh, nämlich so, dafs ich in einem Glasrohr auf überschüssigen Alkohol Natrium im Wasserstoffstrom einwirken liefs und dann so lange den überschüssigen Alkohol durch Erwärmen des Rohrs mit einer Lampe im Wasserstoffstrom wegdestillirte, bis an der oberen Fläche des flüssigen Röhreninhalts durch weiter weggehenden Alkohol sich *weifses alkoholfreies* Natriumalkoholat auszuscheiden begann. Geschah diefs, so wurde das Feuer entfernt und es reichte der im leeren Theil des Rohrs befindliche Alkoholdampf, der durch Abkühlung jetzt flüssig wurde und auf das ausgeschiedene Alkoholat niederflofs, hin, dasselbe wieder zum Schmelzen zu bringen. Beim Erkalten erstarrt die geschmolzene Masse vollständig zu *farblosen durchsichtigen* Krystallen der alkoholhaltigen Verbindung. Jetzt wurde das Rohr im Oelbade, während beständig Wasserstoff zugeleitet wurde, allmälig so lange höher erhitzt, als noch Alkohol überdestillirte. Das Gewicht dieses Destillats, verglichen mit der angewandten Menge Natrium, ergab für das *Methylat*, *Aethylat*, *Propylat* und *Amylat* die allgemeine Formel : ein Mischungsgewicht Natriumalkoholat + zwei Mischungsgewichte Alkohol, wie sie von Geuther für das Aethylat aufgestellt wurde. Die Angaben Wanklyn's sind also unrichtig.

Um alkoholfreie Verbindungen zu bekommen, mufs man das *Methylat* auf 170°, das *Aethylat* auf 200°, das *Propylat* auf 220° und das *Amylat* sogar bis auf 250° im Oelbad erhitzen.

Digitized by Google

und fast farblos überdestillirte. Nachdem diefs Product mit Chlorcalcium entwässert worden war, destillirte es zwischen 129 und 134° über, war also fast reiner Amylalkohol, entstanden durch Wasser aus unverändert gebliebenem Amylat.

Die stark alkalisch reagirende im Kolben verbliebene Lösung wurde durch Filtriren durch ein nasses Filter vom abgeschiedenen Harze vollkommen befreit, mit der für die Bildung von saurem Natriumsulfat berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und so lange destillirt, bis keine ölige Säure, zuletzt auch nicht mehr in Form einer Emulsion überdestillirte. Das Destillat bestand aus zwei Schichten, einer wässrigen mit fein vertheilten Oeltröpfchen und einer oben aufschwimmenden gelblichen Oelschicht. Nachdem die im wässrigen Theil gelöst und suspendirt gewesene ölige Säure durch mehrmalige Destillation desselben für sich, als mit den Wasserdämpfen zuerst übergehend, daraus vollständig gewonnen war, wurde die wässrige Flüssigkeit, in welcher sich reichliche Mengen von Ameisensäure nachweisen liefsen, von der öligen Schicht durch Abheben definitiv getrennt, das Oel in reinem Aether gelöst, diese Lösung mit Chlorcalcium vollständig entwässert, der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt und das Zurückbleibende destillirt. Der gröfsere Theil ging zwischen 174 und 185° über, ein geringerer bei etwa 270°, während ein schwarzbrauner, dick syrupartiger Rückstand zurückblieb.

Als der zwischen 174 und 180° destillirte Theil rectificirt wurde, zeigte sich, dafs die gröfste Menge davon zwischen 175 und 177° destillirte und demnach dieselbe aus gewöhnlicher *Valeriansäure* bestand, was die Analyse bestätigte, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet für $C_5H_{10}O_2$	Gefunden
C	58,8	59,1
H	9,8	9,9.

Digitized by Google

Das daraus dargestellte in absolutem Alkohol sehr leicht lösliche Natriumsalz schmolz beim vorsichtigen Erhitzen ohne Zersetzung zu einer farblosen Flüssigkeit und ergab einen Natriumgehalt von 18,4 pC. Für Natrium*valerianat* berechnen sich 18,5 pC.

Von einer Säure, welche die Zusammensetzung der *Capronsäure* besafs, welche Säure eigentlich der Analogie nach bei der Einwirkung hätte entstehen sollen, war nichts zu entdecken. Da der Grund davon in der zu hohen Temperatur, bei welcher die Einwirkung vor sich gegangen war, liegen konnte und diefs auch in der That die Ursache war, weshalb eine so reichliche Bildung von Valeriansäure eingetreten war, nämlich analog der Bildung von Essigsäure beim Aethylat, so wurde die Einwirkung mit derselben Menge Amylat viermal, aber bei einer Temperatur von nur 160 bis 165° wiederholt und im übrigen wie früher verfahren. Die Ausbeute an öligen Säuren war jetzt eine geringere, sie betrug nur etwa 7 g. Bei der Destillation derselben ging jetzt aber nur der kleinere Theil bis 200° über, worauf das Thermometer stetig bis 275° stieg.

Nach längerer Rectification liefs sich das Product in zwei ölförmige Säuren zerlegen, in eine solche, welche zwischen 175 und 178° destillirte, also wieder Valeriansäure war, und in etwa 2 g etwas gelblich gefärbte, bei 268 bis 270° übergehende ölige Säure von der Formel $C_{10}H_{18}O_2$, wie folgende analytische Daten zeigen :

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$	Gefunden
C	70,6	70,8
H	10,6	10,6.

Diese Säure *), welche in die Reihe der *Oelsäuren* gehört, kann betrachtet werden als eine Valeriansäure, in wel-

*) Eine damit metamere Säure ist die von Gäfs durch Oxydation des condensirten Valeraldehyds $C_{10}H_{18}O$ dargestellte und von

Digitized by Google

cher entweder zwei Mischungsgewichte Wasserstoff durch den *zwei*werthigen Rest C_5H_{10} ersetzt wurden, oder als eine Valeriansäure, in welcher an Stelle von einem Mischungsgewicht Wasserstoff der *ein*werthige Rest C_5H_9 getreten ist, also entweder als :

$C_4H_7(C_5H_{10})$	oder $C_4H_8(C_5H_9)$
$\vert$ COOH	$\vert$ COOH
Amylenvaleriansäure (Amylenisopropylessigsäure)	Amenylvaleriansäure (Amenylisopropylessigsäure).

Die letztere Formel ist wohl die wahrscheinlichere.

Die Säure stellt ein eigenthümlich riechendes ziemlich dickes Oel dar, bildet mit Natrium ein nicht krystallinisches, aufserordentlich zerfliefsliches und in Alkohol leicht lösliches Natriumsalz, das einen Natriumgehalt von 12,0 pC. ergab, wie ihn die Formel $C_{10}H_{17}NaO_2$ verlangt.

II. Versuche zur Erkenntnifs der Bedingungen, unter welchen die höher siedende Säure sich bildet;

von *A. Geuther* und *O. Frölich*.

Zur Entscheidung der Frage, welche von den vorhandenen Verbindungen sich an der Bildung dieser im vorhergehenden beschriebenen hoch siedenden Säure betheiligten, mufste eine Reihe von Versuchen angestellt werden. Hierbei kamen in Betracht die Natriumsalze der Ameisensäure und der Valeriansäure, das Natriumamylat, das Natriumhydroxyd und das Kohlenoxyd.

a) *Einwirkung von Natriumformiat auf Natriumvalerianat.*

Da die Einwirkung nach der Gleichung :

$$CHNaO_2 + 2\,C_5H_9NaO_2 = C_{10}H_{17}NaO_2 + CO_3Na_2 + OH_2$$

verlaufen konnte, so wurden diesem Verhältnisse entsprechend

Hell und Schoop „Amydecylensäure“ bezeichnete zwischen 235 und 245° siedende flüssige Säure (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 455 und **12**, 193).

Digitized by Google

15 g ameisensaures Natron mit 55 g valeriansaurem Natron, beide gut getrocknet, zerrieben und wohl gemischt längere Zeit im Luftbad auf eine Temperatur von 160° erhitzt. Nach 24stündigem Erhitzen war das Salzgemenge theilweise geschmolzen und schwach gebräunt. Es wurde danach in Wasser gelöst und mit überschüssiger Schwefelsäure destillirt. Das Destillat lieferte Ameisensäure im wässrigen Theil; die ölige Partie : Trihydroxyl- und Monhydroxylvaleriansäure. Es ging vollständig bis 176° über.

Danach hatte also unter diesen Umständen *keine Einwirkung* der beiden Salze aufeinander stattgehabt. Auch als bei einem neuen Versuch längere Zeit auf 200° erhitzt wurde, konnte nur dasselbe Resultat erzielt werden.

b) *Einwirkung von Natriumformiat auf Natriumamylat.*

Die Einwirkung konnte nach der Gleichung verlaufen :

$$CHNaO_2 + 2\,C_5H_{11}NaO = C_{10}H_{17}NaO_2 + Na_2O + CO + 6\,H.$$

Es wurden 17 g bei 120° getrocknetes Natriumformiat mit 50 g trocknem alkoholfreien Natriumamylat, fein gepulvert und wohl gemischt, im Luftbad 20 Stunden lang auf 160° erhitzt. Die Masse wurde danach mit Wasser gekocht und der Amylalkohol vollständig überdestillirt, danach mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und abermals destillirt. Es ging nur eine ganz geringe Menge öliger Säure über. Der Versuch wurde wiederholt, die Gesammtmenge des Oels in reinem Aether gelöst, die Lösung mit Chlorcalcium entwässert, der Aether im Wasserbade destillirt und der ölige Rückstand rectificirt. Er destillirte zwischen 180 und 250°. Es war also offenbar in ihm aufser Valeriansäure auch etwas der höher siedenden Säure vorhanden.

c) *Einwirkung von Natriumformiat auf Natriumamylat und Natriumhydroxyd.*

Da die Einwirkung nach der Gleichung :

Digitized by Google

$$CHNaO_2 + 2\,C_5H_{11}NaO + 2\,NaOH$$
$$= C_{10}H_{17}NaO_2 + CO_3Na_2 + Na_2O + 4\,H$$

verlaufen konnte, so wurde dieser Gleichung entsprechend Natriumformiat, Natriumamylat und Natriumhydroxyd, welches letztere durch vorheriges Schmelzen im Silbertiegel vollkommen von Wasser befreit worden war, fein gepulvert und gut gemischt längere Zeit im Luftbad auf 160° erhitzt. Die Masse danach in gleicher Weise wie früher behandelt, ergab nach dem Destilliren mit überschüssiger Schwefelsäure auch nur eine geringe Menge öliger, mit Wasserdämpfen überdestillirender Säure.

Eine noch geringere Menge davon wurde bei einem zweiten Versuche erhalten, bei welchem die Temperatur der Mischung auf 180° gesteigert worden war.

d) *Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumamylat und Natriumhydroxyd.*

Die Einwirkung konnte nach den folgenden Gleichungen verlaufen:

$$C_5H_{11}NaO + 2\,NaOH = C_5H_9NaO_2 + Na_2O + 4\,H;$$
$$C_5H_{11}NaO + CO = C_5H_{10} + CHNaO_2;$$
$$C_5H_9NaO_2 + C_5H_{10} = C_{10}H_{17}NaO_2 + 2\,H.$$

$$\Sigma\ 2\,C_5H_{11}NaO + 2\,NaOH + CO = C_{10}H_{17}NaO_2 + CHNaO_2 + Na_2O + 6\,H.$$

Deshalb wurde über ein inniges fein gepulvertes Gemenge von 50 g Natriumamylat und 19 g vollständig entwässertem Natriumhydroxyd bei einer Temperatur von 160° ein langsamer Strom trockenen Kohlenoxyds geleitet. Es fand beträchtliche Absorption des Gases statt. Die Masse im Rohr war etwas gebräunt und ganz zusammengebacken. Beim Lösen derselben im Wasser schied sich eine bedeutende Menge Oel an der Oberfläche der alkalischen Flüssigkeit ab.

Digitized by Google

Dieses Oel ging, unter Zurücklassung von brauner harzartiger Materie, bei der Destillation mit den Wasserdämpfen theilweise leicht, theilweise aber auch sehr schwierig über. Es wurde mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Das niedrigst Siedende war Amylalkohol, aus den höher siedenden Partieen wurden zwei Producte von constantem Siedepunkt erhalten. Das eine Product, dessen Menge von zwei gleichen Versuchen circa 5 g betrug, destillirte zwischen 208° und 209°, das andere war zwischen 279° und 285° übergegangen.

Das *bei 208° bis 209° destillirende Product* stellte eine farblose Flüssigkeit dar, vom spec. Gewicht 0,845 bei + 12°, mit angenehmem, an Quitten erinnernden Geruch. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel : $C_{13}H_{26}O$ oder $C_{14}H_{28}O$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet für $C_{13}H_{26}O$	gefunden	berechnet für $C_{14}H_{28}O$
C	78,8	78,7	79,2
H	13,2	13,2	13,2.

Dasselbe ist jedenfalls ein *Keton;* seine Zusammensetzung entspricht einem *Butylvaleron* oder einem *Amylvaleron* :

$$C_{13}H_{26}O = \begin{matrix} C_4H_8(C_4H_9) \\ CO \\ C_4H_9 \end{matrix} \quad ; \quad C_{14}H_{28}O = \begin{matrix} C_4H_8(C_5H_{11}) \\ CO \\ C_4H_9 \end{matrix}$$

(Butylvaleron) (Amylvaleron).

Die *Bildung* eines *Butylvalerons* kann durch Wechselwirkung von valeriansaurem Salz und von dem Salz einer Butylvaleriansäure erklärt werden, wie folgende Gleichung lehrt :

$$C_5H_9NaO_2 + C_5H_8(C_4H_9)NaO_2 = C_{13}H_{26}O + CO_3Na_2.$$

Die Bildung des Salzes einer Butylvaleriansäure aus dem valeriansauren Salz kann aber auf zwei Weisen gedacht werden, entweder durch Einwirkung von Natriumhydroxyd auf das letztere unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoff und Natriumcarbonat nach der Gleichung :

$$2\,C_5H_9NaO_2 + NaOH = C_5H_8(C_4H_9)NaO_2 + CO_3Na_2 + 2\,H,$$

Digitized by Google

oder aber durch Zersetzung des valeriansauren Natrons unter sich bei gleichzeitiger Bildung von ameisensaurem Salz nach der Gleichung :

$$2\,C_5H_9NaO_2 = C_5H_8(C_4H_9)NaO_2 + CHNaO_2.$$

Dafs diesen Gleichungen entsprechend eine Zersetzung des valeriansauren Salzes aber erfolge, ist nicht bekannt.

Die Bildung eines *Amylvalerons* kann durch die Wechselwirkung eines Salzes der Valeriansäure und eines Salzes einer Amylvaleriansäure erklärt werden :

$$C_5H_9NaO_2 + C_5H_8(C_5H_{11})NaO_2 = C_9H_{17}(C_5H_{11})O + CO_3Na_2.$$

Wenn nun auch unter den gebildeten Säuren eine *Amyl*valeriansäure nicht aufgefunden wurde, so wurde doch an ihrer Stelle eine *Amenyl*valeriansäure gebildet. Mit der Bildung der letzteren kann auch die Bildung der ersteren vor sich gegangen sein, nur könnte sich ihr Salz durch Wechselwirkung mit valeriansaurem Salz eben vollständig nach obiger Gleichung umgesetzt haben.

Danach ist es wahrscheinlicher, dafs dem untersuchten Keton die Formel $C_{14}H_{28}O$ und nicht die Formel $C_{18}H_{26}O$ zukommt und es also die folgende Constitution besitzt :

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CH\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}C[CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)_2]\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3.\end{matrix}\right.$$

Mit saurem Natriumsulfit vereinigt es sich nicht.

Das bei *279⁰ bis 285⁰ destillirende Product* war etwas gelb gefärbt und ergab bei der Analyse 80,1 pC. Kohlenstoff und 12,8 pC. Wasserstoff. Es wurde wiederholt destillirt und das zwischen 280⁰ und 285⁰ Uebergehende gesammelt und abermals analysirt. Gefunden wurden 80,4 pC. Kohlenstoff und 12,8 pC. Wasserstoff. Danach kommt ihm offenbar die Formel $C_{14}H_{26}O$ zu, wie folgende Vergleichung lehrt :

	berechnet für $C_{14}H_{26}O$	gefunden I.	gefunden II.
C	80,0	80,1	80,4
H	12,4	12,8	12,8.

Digitized by Google

Dasselbe ist zweifelsohne auch ein *Keton* und zwar kann es aus Valeriansäure und der oben beschriebenen und bei diesem Versuch, wie weiter angeführt werden wird, in nicht unbeträchtlicher Menge mit entstandenen Amenylvaleriansäure $C_{10}H_{18}O_2$ gebildet worden sein nach der Gleichung :

$$C_5H_9NaO_2 + C_{10}H_{17}NaO_2 = C_{14}H_{26}O + CO_3Na_2.$$

Danach wäre es also *Amenylvaleron* :

$$C_4H_8(C_5H_9)\text{-}CO\text{-}C_4H_9.$$

Findet man indessen die Annahme der Möglichkeit einer Substitution des Wasserstoffs im Valeron durch Butyl resp. Butenyl unter den gegebenen Verhältnissen zulässig, so kann man diesem Keton auch die Formel $C_{17}H_{32}O$ geben und es als *Butenylbutylvaleron* $C_4H_8(C_4H_9)\text{-}CO\text{-}C_4H_8(C_4H_7)$ betrachten. Für diese Formel berechnen sich 80,95 pC. Kohlenstoff, 12,70 pC. Wasserstoff und 6,35 pC. Sauerstoff.

Mit saurem Natriumsulfit vereinigt es sich nicht.

Das spec. Gewicht dieses Ketons wurde bei + 7° zu 0,836 gefunden.

Die bei der Destillation dieser Ketone im Kolben verbliebene ursprüngliche alkalische Lösung wurde nach dem Erkalten durch ein nasses Filter filtrirt und so von braunem Harz befreit, darnach mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und destillirt. Hierbei ging eine verhältnifsmäfsig beträchtliche Menge öliger Säure über, ein Theil davon recht schwierig, so dafs eine neue Menge Wasser zugesetzt und abermals destillirt werden mufste. Die ölige Säure wurde vom wässrigen Destillat befreit, in reinem Aether gelöst, diese Lösung mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Der kleinere Theil ging bis 200° über, der Hauptheil zwischen 250° und 275°. Durch Rectification dieses letzteren wurden 3,5 g reine, zwischen 268° und 270° destillirende Substanz erhalten, deren Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{18}O_2$ entsprach, wie folgende Zusammenstellung ergiebt :

Digitized by Google

	berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$	gefunden
C	70,6	70,8
H	10,6	10,7.

Die Säure ist also mit der oben bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumamylat entstehenden hochsiedenden *Amenyl-* oder *Amylenvaleriansäure identisch.*

Das spec. Gewicht derselben wurde bei + 12° zu 0,961 gefunden.

e. *Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumamylat und Natriumvalerianat.*

Da die Einwirkung nach der Gleichung :
$C_5H_9NaO_2 + C_5H_{11}NaO + CO = C_{10}H_{17}NaO_2 + CHNaO_2 + 2H$
verlaufen konnte, so wurden 45 g trocknes Natriumamylat mit 50 g ganz wasserfreiem Natriumvalerianat fein gepulvert und innig gemischt mit Kohlenoxydgas bei 160° behandelt.

Das Resultat der Einwirkung war ganz dasselbe wie im vorhergehenden Versuch : es waren dieselben bei 209° und bei 279° bis 285° siedenden Ketone entstanden, ebenso wie eine beträchtliche Menge, 3,5 g, der bei 268° bis 270° siedenden Säure.

Schon früher war bei allen Versuchen, bei denen eine gröfsere Menge der *Amenylvaleriansäure* gebildet worden war, noch eine höher siedende Säure bemerkt worden, die im Destillationsgefäfs zurückblieb, aber ihrer geringen Menge halber nicht näher untersucht werden konnte. Diefsmal war ihre Menge nicht so unbedeutend. Sie wurde daher etwas rectificirt. Der gröfste Theil ging zwischen 300° und 306° über. Bei der Analyse wurden gefunden 73,9 pC. Kohlenstoff und 10,7 pC. Wasserstoff.

Diese Zahlen deuten zweifelsohne auf die Formel $C_{15}H_{26}O_2$, d. h. auf eine *Diamenylvaleriansäure* $C_5H_8(C_5H_9)_2O_2$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

Digitized by Google

	berechnet für $C_{15}H_{16}O_2$	gefunden
C	75,6	73,9
H	10,9	10,7.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs die *Bildung der Amenylvaleriansäure* und noch höher siedender Producte vorzüglich dann vor sich geht, wenn *Kohlenoxyd* auf ein Gemenge von *Natriumamylat* und *Natriumvalerianat* bei 160° einwirkt. Dabei ist die Wirkung des Kohlenoxyds offenbar die, dafs es vom Alkoholat das Natriumoxyl und von dem Kohlenwasserstoffrest in der Säure 1 Mischungsgewicht Wasserstoff wegnimmt und damit Ameisensäure bildet, dafs darauf das Amyl bei dieser Temperatur unter Verlust von Wasserstoff in Amenyl übergeht, welches den Platz des aus der Säure austretenden Wasserstoffs einnimmt, nach der Gleichung :

$$\begin{matrix} C_4H_9 \\ CO \\ ONa \end{matrix} + \begin{matrix} C_5H_{11} \\ ONa \end{matrix} + CO = \begin{matrix} C_4H_8(C_5H_9) \\ CO \\ ONa \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ CO \\ ONa \end{matrix} + 2H.$$

Warum nicht Amyl für diesen Wasserstoff eintritt, sondern der um zwei Wasserstoffe ärmere Rest, ist zunächst eine unerklärte Thatsache.

Dafs bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumamylat und Natriumhydroxyd auch beträchtlich viel dieser höher siedenden Säuren gebildet werden, beruht jedenfalls darauf, dafs unter dem Einflufs des Natriumhydroxyds das Natriumamylat, wie oben schon in einer Gleichung ausgedrückt wurde, unter Bildung von Wasserstoff und Natriumoxyd in Natriumvalerianat übergeht.

III. Weitere Versuche über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Gemenge von Alkoholat und Salz in höherer Temperatur; von *A. Geuther* und *O. Frölich.*

1) *Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumäthylat und Natriumacetat.*

Es wurden 51 g geschmolzenes ganz wasserfreies und

ganz reines Natriumacetat, dessen Natriumgehalt, wie sich berechnet, zu 28,0 pC. gefunden worden war, und 42 g trocknes alkoholfreies Natriumäthylat, fein gepülvert und innig gemischt *), der Einwirkung des trocknen Kohlenoxydgases ausgesetzt. Es geschah diefs mit den obigen Mengen vier mal je bei verschiedenen Temperaturen, nämlich bei 160°, bei 180° und bei 205°, um die zu verwendende Hitze zu erfahren, bei welcher die gröfste Menge höher siedender Säure gebildet wird. Dabei hat sich ergeben, dafs bei einer Temperatur von 160° nur eine geringe Menge höher siedender Producte (Ketone und Säuren) gebildet wird, mehr schon bei 180°, am meisten aber bei 205°. Immerhin bleibt die auch bei dieser Temperatur entstehende Menge weit hinter derjenigen zurück, welche bei Amylat und Valerianat erhalten wurde.

Das Verfahren zur Gewinnung dieser Körper war ganz dasselbe wie früher.

A. *Gebildete Säuren.*

Die nach Entfernung des Aethers durch Destillation verbliebenen sauren Producte destillirten von 115° bis über 300°. Die fractionirte Destillation ergab als niedrigst siedendes Product unverändert gebliebene Essigsäure, sodann einen bei etwa 160°, einen bei etwa 200° und einen bei etwa 260° vorzüglich siedenden Theil, neben einer festen Säure, die hauptsächlich in dem bei 200° Uebergegangenen vorhanden war und sich daraus krystallisirt ausschied. Jeder Theil wurde für sich weiter rectificirt.

---

*) Auf diese Weise wurde nur bei den ersten Versuchen verfahren, bei allen späteren wurde, um eine innigere Mischung zu erreichen, das gepulverte Natriumsalz in das noch alkoholhaltige geschmolzene Alkoholat geschüttet und nun erst im Oelbade der überschüssige Alkohol abdestillirt. Das zurückbleibende feste Gemisch wurde dann fein gepulvert.

Digitized by Google

I. Das *erste, bei etwa 160° siedende Product* wurde zunächst weiter rectificirt. Erhalten wurden 2 g von 161° bis 162° Siedendes. Die Analyse ergab 55,7 pC. Kohlenstoff und 9,3 pC. Wasserstoff, also Werthe, welche nahe mit den von der Buttersäure verlangten übereinstimmen. Der Siedepunkt ist gleichfalls der der normalen Buttersäure.

Bei einer nochmaligen Destillation ging der Hauptheil bei 160° bis 161° über. Die Analyse ergab nun Zahlen, welche fast genau mit denen übereinstimmten, welche die Buttersäure verlangt, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet für $C_4H_8O_2$	Gefunden
C	54,6	55,0
H	9,1	9,3.

Um zu sehen, ob dieses Product auch ein einheitliches chemisches Individuum darstelle und nicht etwa eine Mischung von Propionsäure und Valeriansäure sei, wurde die Hälfte der Säure genau mit Natriumcarbonat neutralisirt, sodann die andere Hälfte dazu gefügt und nun destillirt. Die mit den Wasserdämpfen überdestillirende Säure sowohl, als der Salzrückstand in der Retorte wurden mit Natriumcarbonat übersättigt, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, mit absolutem Alkohol ausgezogen und das nach dem Abdestilliren des Alkohols im Wasserbade zurückbleibende Salz auf seinen Natriumgehalt untersucht.

Das Salz von der überdestillirten Säure ergab 20,6 pC. Natrium, das Salz von der zurückgebliebenen Säure 21,0 pC. Natrium. Der Natriumgehalt des buttersauren Salzes beträgt 20,9 pC. Die bei 160° bis 161° destillirte Säure ist also eine chemische Verbindung und kein Gemenge. Sie kann dem Siedepunkte und der folgenden Analyse des Natriumsalzes, sowie der früher angeführten Analyse nach nur *normale Buttersäure* sein.

Digitized by Google

Die Analyse des Natriumsalzes ergab die in der folgenden Zusammenstellung mitgetheilten Resultate :

	berechnet für $C_4H_7NaO_2$	gefunden
C	43,6	43,9
H	6,4	6,5
Na	20,9	21,0.

Das spec. Gewicht der Säure wurde bei + 18° zu 0,961 gefunden. Pelouze und Gélis fanden für die Buttersäure 0,963 bei + 15°.

II. Das *zweite, bei etwa 200° siedende Product* zeigte bei der Rectification, dafs ein grofser Theil von 195° bis 202° destillirte. Dieses Product wurde zunächst analysirt. Es ergab 65,4 pC. Kohlenstoff und 9,9 pC. Wasserstoff. Diese Zahlen entsprechen keiner einfachen Formel. Deshalb wurden neue Rectificationen vorgenommen und dabei erkannt, dafs der gröfsere Theil nun etwas niedriger, nämlich zwischen 195° und 198° destillirte. Die Analyse davon ergab 64,2 pC. Kohlenstoff und 10,2 pC. Wasserstoff. Bei einer Vermehrung des Wasserstoffs war also eine Verminderung des Kohlenstoffs eingetreten. Diefs deutete darauf hin, dafs der Siedepunkt der reinen Verbindung noch niedriger liegen müsse. Durch abermalige wiederholte Destillationen wurde deshalb dieser Theil weiter gereinigt und die kleinen verbleibenden höher siedenden Mengen entfernt. So wurde schliefslich ein Product erhalten, welches zwischen *190° und 195°* überging. Dasselbe ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_6H_{12}O_2$ entsprechen, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet für $C_6H_{12}O_2$	gefunden
C	62,1	62,8
H	10,4	10,3.

Diese Säure hat also die Zusammensetzung einer Capronsäure. Ihrem Siedepunkt nach ist sie nicht identisch mit der normalen Capronsäure (205°), der Isobutylessigsäure (199,7°)

Digitized by Google

und der Dimethyläthylessigsäure (187°). Von der Methylisopropylessigsäure ist der Siedepunkt nicht bekannt und von der Diäthylessigsäure fand ihn neuerdings Saytzeff*) bei 190° liegend. Der Bildungsweise unserer Säure nach kann dieselbe nur als ein Aethylsubstitutionsproduct angesehen werden und zwar entweder als Aethylbuttersäure d. i. normale Capronsäure, oder als Diäthylessigsäure. Da ihr Siedepunkt mit dem der ersteren Säure nicht übereinstimmt, wohl aber mit dem der letzteren, so unterliegt es keinem Zweifel, dafs sie *Diäthylessigsäure* $\begin{array}{l} HC(C_2H_5)_2 \\ | \\ COOH \end{array}$ ist.

III. Das *dritte bei etwa 260° siedende Product,* dessen Menge nur gering war, wurde rectificirt und der zwischen 240° und 260° destillirende Theil analysirt. Gefunden wurden 71,5 pC. Kohlenstoff und 8,7 pC. Wasserstoff; diefs entspricht einem Mischungsgewichtsverhältnifs von Kohlenstoff : Wasserstoff = 1 : 1,44. Danach kann die Säure auf keinen Fall der Fettsäurereihe, in welcher das Verhältnifs = 1 : 2 ist, angehören, sie kann also nicht ein weiteres *Aethyl*substitutionsproduct der Essigsäure oder der Buttersäure sein. Als ein Substitutionsproduct der Essigsäure oder der Buttersäure wird sie aber ihrer Entstehungsweise nach aufgefafst werden müssen. Am einfachsten erscheint es, sie als ein Substitutionsproduct der Buttersäure zu betrachten und zwar der *normalen Buttersäure*, in welcher 3 Mischungsgewichte *Wasserstoff* durch 3 Mischungsgewichte *Aethenyl* (C_2H_3) ersetzt worden sind. Dann käme ihr als *Triäthenylbuttersäure* die Formel :

$$\begin{array}{l} C_3H_4(C_2H_3)_3 \\ | \\ COOH \end{array} = C_{10}H_{14}O_2$$

zu, mit welcher nahezu die bei der Analyse gefundenen Zahlen übereinstimmen.

*) Diese Annalen **193**, 351.

Digitized by Google

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$	Gefunden
C	72,3	71,5
H	8,4	8,7.

Der Siedepunkt der reinen Säure wird jedenfalls über 250°, nahe 260° liegen.

Für die ihr beigelegte Formel, d. h. dafs sie ein Substitutionsproduct sei, in welches für Wasserstoff nicht der Kohlenwasserstoffrest des angewandten Alkohols, sondern der um 2 Mischungsgewichte Wasserstoff ärmere Rest eingetreten sei, kann die Bildungsweise der Amenylvaleriansäure (vergl. oben S. 305) angeführt werden.

IV. Das *vierte Product der Einwirkung,* die *feste* Säure, welche sich bei der Rectification der um 200° und etwas darüber destillirenden Partieen vornehmlich ausschied, wurde durch starke Abkühlung der betreffenden ölförmigen Mengen erhalten. Die ölförmigen Säuren wurden möglichst durch Abtropfenlassen entfernt, der feste Rückstand dann mit wenig ganz reinem Aether digerirt, worin sich hauptsächlich das noch anhängende Oel löste, und diese Behandlung mehrmals wiederholt, bis die feste Säure nahezu weifs erschien. In mehr Aether gelöst und aus dieser Lösung wieder auskrystallisirt, erschien sie doch noch schwach gelblich gefärbt. Bei einem Versuche ihren Schmelzpunkt zu bestimmen wurde beobachtet, dafs sie noch etwas unter ihrem Schmelzpunkt in schönen langen völlig farblosen Nadeln sublimirt. Deshalb wurde sie in einem Röhrchen im Paraffinbade bei einer Temperatur von 160° durch wiederholte Sublimation gereinigt.

Der Schmelzpunkt der reinen farblosen Säure liegt bei 166°, ihr Erstarrungspunkt bei 164°. Die Analyse ergab für sie die Formel $C_9H_{10}O_2$. Das ist die Formel der *Mesitylensäure,* deren Schmelzpunkt gleichfalls bei 166° liegt. Die Sublimirbarkeit unserer Säure, ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, ihre leichte Löslichkeit in Alkohol und Fällbarkeit

Digitized by Google

dieser Lösung durch Wasser, ihre Löslichkeit in Aether sind alles Eigenschaften, welche die Mesitylensäure besitzt, so dafs an der Identität beider Säuren nicht zu zweifeln ist.

	Berechnet für $C_9H_{10}O_2$	Gefunden
C	72,0	71,2
H	6,7	6,7.

Die geringe Menge, welche von ihr erhalten wurde, ermöglichte eine weitere Untersuchung derselben nicht.

B. *Gebildete Ketone.*

Das mit den Wasserdämpfen erhaltene Destillat wurde mit festem Chlorcalcium versetzt, um die Ketone daraus möglichst abzuscheiden, darauf wurden diese in Aether gelöst und nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade, um sie von noch etwa beigemengtem Aethylalkohol zu befreien, wiederholt mit Chlorcalciumlösung geschüttelt. Sie wurden nun entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Ihre Menge war nur gering. Erhalten wurden *zwei* Producte, eines, welches zwischen 180° und 190°, und eines, welches zwischen 280° und 300° destillirte. Neue Rectificationen konnten der geringen Menge halber nicht vorgenommen werden.

1) Das *zwischen 180° und 190° Destillirende* ergab bei der Analyse Zahlen, welche für dasselbe die Formel $C_9H_{18}O$ ergeben.

	Berechnet für $C_9H_{18}O$	Gefunden
C	76,1	76,0
H	12,7	12,7.

Es erscheint darnach als ein *gemischtes*, aus der gebildeten *Buttersäure* und *Diäthylessigsäure* hervorgegangenes Keton, entstanden nach der Gleichung :

$$C_4H_7NaO_2 + C_6H_{11}NaO_2 = C_9H_{18}O + CO_3Na_2.$$

Danach ist es also sehr wahrscheinlich aufzufassen als *Propyl-Diäthylmethylketon* von der Constitution :

Digitized by Google

$$C_9H_{18}O = \begin{array}{l} C_3H_7 \\ CO \\ HC(C_2H_5)_2 \end{array} .$$

2) Das *zwischen 280° und 300° Destillirende* ergab bei der Analyse das folgende Resultat, wonach ihm die Formel $C_{15}H_{24}O$ zukommt.

	Berechnet für $C_{15}H_{24}O$	Gefunden
C	81,8	81,3
H	10,9	11,0.

Danach erscheint es als ein gemischtes Keton der gebildeten *Dimethylessigsäure* und *Triäthenylbuttersäure*, entstanden nach der Gleichung :

$$C_6H_{11}NaO_2 + C_{10}H_{18}NaO_2 = C_{15}H_{24}O + CO_3Na_2.$$

Es ist also wohl aufzufassen als *Diäthylmethyl-Triäthenylpropylketon* von folgender Constitution :

$$C_{15}H_{24}O = \begin{array}{l} HC(C_2H_5)_2 \\ CO \\ H_4C_3(C_2H_3)_3 \end{array} .$$

2) *Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriummethylat und Natriumacetat.*

Es wurde auf analoge Weise wie beim Aethylat verfahren. Angewandt wurden 50 g alkoholfreies Natriummethylat auf 75 g Natriumacetat und der Versuch mit diesen Mengen neunmal wiederholt. Ueber jede dieser fein gepulverten Portionen wurde das trockene Kohlenoxyd in langsamem Strom ungefähr vier Tage lang geleitet. Diefs mufste geschehen, weil die Absorption desselben nur verhältnifsmäfsig langsam erfolgte, viel langsamer als bei der Anwendung von Aethylat, obwohl auch eine Temperatur von 200° angewandt wurde. Dem entsprechend war auch, trotzdem im ganzen 500 g Natriummethylat und 750 g Natriumacetat verwandt worden waren und trotzdem das Kohlenoxydgas so langsam zugeleitet wurde, die Bildung von ketonartigen Producten so gering, dafs sie

Digitized by Google

kaum wahrnehmbar waren, und hatte die Bildung von Säuren in einem viel geringeren Grade stattgefunden, als es bei der Anwendung von Aethylat der Fall war : sie war so gering, dafs die Producte durch Rectification nur nahezu rein erhalten werden konnten.

Aus dieser Thatsache im Vergleich zu den Mengen, welche andere Alkoholate an Ketonen und Säuren bei gleicher Behandlung lieferten, ergiebt sich, dafs *die Substitution des Wasserstoffs der Säure* durch den *Kohlenwasserstoffrest des Alkohols* um so *schwerer* vor sich geht, je *niedrigeren* Kohlenstoffgehalt dieser Rest besitzt, und um so *leichter*, je *höherer* Kohlenstoffgehalt demselben zukommt.

Die nach möglichster Entfernung der Essigsäure durch Rectification gewonnenen geringen Mengen von Säuren ergaben, dafs sie aus *zwei* Producten bestanden, von denen das eine etwa bei 140°, das andere etwa bei 220° siedete.

Um zu erfahren, welchen Säurereihen, ob der Reihe der Fettsäuren, oder Oelsäuren, oder noch wasserstoffärmeren Säuren die erhaltenen Producte angehörten, wurden die von 130° bis 145° und die von 210° bis 230° übergegangenen Partieen analysirt.

1) Das von *130° bis 145° Destillirende* entspricht seiner Zusammensetzung nach einer mit etwas Essigsäure noch verunreinigten *Propionsäure*, wie die folgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet für $C_6H_6O_4$	gefunden	berechnet für $C_4H_4O_4$
C	48,7	47,0	40,0
H	8,1	7,7	6,7
O	43,2	—	53,3
	100,0		100,0.

2) Das von *210° bis 230° Destillirende* entspricht seiner Zusammensetzung nach ebenfalls einem Glied der Fettsäurereihe, wie sein hoher Wasserstoffgehalt beweist, und zwar

Digitized by Google

deuten die gefundenen Resultate darauf hin, dafs es wohl eine *tetra-* oder *pentamethylirte Propionsäure* enthält, wie folgende Zusammenstellung darthut :

	berechnet für $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_5C_2 . COOH$	gefunden	berechnet für $C_7H_{14}O_2 = H(CH_3)_4C_2 . COOH$
C	66,7	68,1	64,6
H	11,1	10,2	10,8
O	22,2	—	24,6
	100,0		100,0.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dafs eine Verwandlung des Methyls (CH_3) in Formyl (CH) durch Wasserstoffverlust unter diesen Umständen *nicht* eintritt, dasselbe also beständiger ist als das Aethyl, welches doch Aethenylsubstitutionsproducte geliefert hat, und viel beständiger als das Amyl, welches sehr leicht Amenylsubstitutionsproducte entstehen läfst.

IV. Mittheilung einiger mit dem Vorhergehenden in Zusammenhang stehender Versuche;

von *A. Geuther* und *O. Frölich.*

1) *Einwirkung von Zink auf Natriumäthylat und Natriumacetat.*

Die Erkenntnifs, dafs die Wirkung des Kohlenoxyds auf ein Gemenge von Alkoholat und Salz zunächst nach der allgemeinen Gleichung :

$$CO + C_nH_{n+1}NaO + C_mH_{2m-1}NaO_2$$
$$= CHNaO_2 + C_mH_{2m-2}(C_nH_{n+1})NaO_2$$

vor sich gehe, also Natriumoxyl und Wasserstoff d. i. in Summa Natriumhydroxyd aus den Educten weggenommen werden müsse, legte nahe zu versuchen, ob nicht auch andere Körper als das Kohlenoxyd im Stande seien, diese Natriumhydroxyderzeugung zu bewirken. Wir dachten dabei an das *Zink*, welches, wenn es sich auch nicht wie das Kohlenoxyd mit dem Natriumhydroxyd direct vereinigt, sich doch mit dem-

Digitized by Google

selben unter Wasserstoffentwickelung in Natriumzinkoxyd umsetzen kann; wir haben deshalb seine Wirkung auf das Gemisch versucht.

In die alkoholische Lösung von 34 g Natriumäthylat wurden 40 g feingepulvertes wasserfreies Natriumacetat geschüttet, der überschüssige Alkohol aus dem Oelbade abdestillirt und das fein gepulverte innige Gemenge mit 50 g über Schwefelsäure getrocknetem *Zinkstaub* rasch zusammengerieben. Diese Mischung wurde nun in einer mit einer Vorlage und einem Gasleitungsrohr versehenen Retorte längere Zeit im Oelbade auf 240° bis 250° erhitzt. Dabei trat ein mit schwach leuchtender Flamme brennendes Gas auf, welches mit atmosphärischer Luft gemengt beim Anzünden verpuffte. Als die Gasentwickelung, welche erst gleichmäfsig stark war und mit der Zeit schwächer wurde, ganz aufgehört hatte, wurde der Retorteninhalt in Wasser gelöst, vom überschüssigen Zink abfiltrirt und die Lösung so lange am Kühler gekocht, bis aller Alkohol überdestillirt war. Das Destillat wurde mit Aether geschüttelt, dieser mit Chlorcalciumlösung bis zur Entfernung mitgelösten Alkohols gewaschen, entwässert und der Aether dann vorsichtig abdestillirt. Es hinterblieb eine so geringe Menge von Ketonen, dafs ihre weitere Untersuchung nicht wohl möglich war, obwohl der Versuch mit den oben angeführten Mengen im ganzen *viermal* ausgeführt worden war.

Die Lösung des Retortenrückstandes wurde nun mit überschüssiger Schwefelsäure destillirt, im sauren Destillat, worauf ölige Tröpfchen schwammen, Chlorcalcium gelöst und mit alkoholfreiem Aether geschüttelt. Der Aether wurde entwässert, im Wasserbade abdestillirt und die zurückbleibenden Säuren fractionirt destillirt. Der Haupttheil destillirte bis 170°, der Rest bis 240°. Aus dem letzteren Theile krystallisirte eine feste Säure aus. Nach wiederholten Rectificationen wurde erhalten eine Säure, welche zwischen 160° und 163° siedete,

Digitized by Google

und eine solche, welche zwischen 190° und 195° überging. Die erstere war *normale Buttersäure,* die letztere, von welcher nach wiederholten Rectificationen das zwischen 189° und 193° destillirte nochmals analysirt wurde, war *Diäthylessigsäure.*

	Berechnet für Buttersäure $C_4H_8O_2$	Gefunden	Berechnet für Diäthylessigsäure $C_6H_{12}O_2$	Gefunden	
				Sdp. 190–193°	Sdp. 189–193°
C	54,6	55,0	62,1	66,0	63,6
H	9,1	9,2	10,4	9,8	10,1
O	36,3	—	27,5	—	—
	100,0		100,0.		

Die *feste* Säure, welche nur in geringer Menge entstanden war, wurde möglichst vollständig zu gewinnen versucht und durch mehrmalige Sublimationen gereinigt. Nach dem Stehen über Schwefelsäure ergab sich ihr Schmelzpunkt zu 168°. Der Schmelzpunkt der *Mesitylensäure* liegt bei 166°.

Aus dem vorstehenden folgt also, dafs das *Zink in der That eine Einwirkung auf die Gemenge von Alkoholat und Salz äufsert* und zwar eine solche, durch welche *dieselben sauren Producte* erzeugt werden, wie *bei der Einwirkung des Kohlenoxyds* auf das Gemenge.

2) *Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumäthylat und Natriumhydroxyd.*

Der oben mitgetheilte Versuch der Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Gemenge von Natriumhydroxyd und Natriumamylat hatte die gleichen Producte ergeben, wie bei der Anwendung von Amylat und Valerianat. Deshalb wurde derselbe mit Natriumäthylat ebenfalls angestellt.

45 g trocknes feingepulvertes Natriumäthylat wurden mit 27 g wasserfreiem feingepulverten Natriumhydroxyd innig gemischt, in ein Rohr gefüllt und bei 160° ein Strom trocknen Kohlenoxydgases darüber geleitet. Das Kohlenoxyd wurde reichlich absorbirt. Der Versuch wurde mit den angegebenen

Digitized by Google

Mengen *viermal* ausgeführt. Als die Kohlenoxydabsorption aufgehört hatte, wurde der Röhreninhalt in Wasser gelöst und so lange am Kühler gekocht, bis aller Alkohol abdestillirt war. Derselbe wurde wie beim vorhergehenden Versuche auf Ketone untersucht. Solche waren kaum vorhanden. Die zurückbleibende wässrige Lösung wurde nun mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und destillirt. Das stark saure Destillat zeigte nur einige kleine Oeltröpfchen. Nachdem es mehrmals wieder destillirt worden war, um zu sehen, ob die Menge der öligen Tröpfchen sich vermehre, wurde dasselbe mit Natriumcarbonat neutralisirt, stark concentrirt, mit überschüssiger Salzsäure versetzt und mit alkoholfreiem Aether geschüttelt. Dasselbe hinterliefs, nachdem es entwässert und der Aether durch Destillation aus dem Wasserbade entfernt worden war, eine geringe Menge einer stark sauer und stechend riechenden Flüssigkeit, welche zum gröfsten Theil bei 100° destillirte, also *Ameisensäure* war, wie auch ihr übriges Verhalten zeigte. Nur wenige Tropfen destillirten höher, bis 160°, enthielten also wohl etwas *Buttersäure.*

Das Resultat dieses Versuchs ist also, dafs bei Anwendung von Aethylat und Natriumhydroxyd *kaum etwas Keton und substituirte Säure*, dagegen *viel Ameisensäure* gebildet wird.

3) *Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumhydroxyd.*

Das Resultat des vorigen Versuchs, die bedeutende Bildung von Ameisensäure, erklärt sich durch die Annahme, dafs das Natronhydrat bei 160° durch das Kohlenoxyd leicht in ameisensaures Salz verwandelt wird, offenbar viel leichter, als wenn auf befeuchtetes Natronhydrat bei nur 100° das Gas einwirkt. Diefs durch den Versuch zu prüfen wurden etwa 2¼ Kubikfufs (= 0,053 Kubikmeter) Kohlenoxydgas über 150 g ganz wasserfreies feingepulvertes Natronhydrat, das

Digitized by Google

sich in einem Rohr befand, bei 160° geleitet. Es fand reichliche Absorption statt. Die durch Destillation der wässrigen Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure erhaltene Säure wurde mittelst Bleicarbonat in das Bleisalz verwandelt und so 100 g reines, wohl krystallisirtes *ameisensaures* Salz erhalten. Die zuletzt verbleibende Mutterlauge wurde mit reinem Natriumcarbonat gekocht und das nun Natriumsalz enthaltende Filtrat zur Trockne gebracht und mit absolutem Alkohol ausgekocht. Derselbe hinterliefs nach dem Filtriren und Abdestilliren ein weifses Natriumsalz, dessen Natriumgehalt zu 31,9 pC. gefunden wurde. Da das Natriumformiat 33,8 pC. Natrium verlangt, so war also eine kleine Menge eines Salzes mit höherem Kohlenstoffgehalt (essigsaures?) vorhanden. Es ist möglicherweise nach den folgenden Gleichungen entstanden :

$$3\,CO + 4\,NaOH = 2\,CO_3Na_2 + OH_2 + CH_2$$
$$CO + NaOH + CH_2 = C_2H_3NaO_2$$

$$\Sigma\ 4\,CO + 5\,NaOH = 2\,CO_3Na_2 + OH_2 + C_2H_3NaO_2.$$

4) *Einwirkung von Kohlenoxyd und Aethylen auf Natriumhydroxyd.*

Da das Kohlenoxyd in höherer Temperatur so leicht mit dem Natriumhydroxyd sich zu ameisensaurem Salz vereinigt, und da das Vorhandensein einer kohlenstoffreicheren Säure im vorigen Versuch durch die Einwirkung von CH_2 und CO auf NaOH erklärt werden konnte, so war es vielleicht möglich, bei gleichzeitigem Vorhandensein von Aethylengas auch die Bildung von propionsaurem Salz zu erreichen. Um diefs zu prüfen wurden etwa 2 Kubikfufs eines aus gleichen Volumen bestehenden Gemenges von Kohlenoxyd und Aethylengas über bis auf 180° erhitztes gepulvertes Natronhydrat, das sich in einem Rohr befand, geleitet und im übrigen so wie beim vorigen Versuch verfahren. Nachdem etwa 50 g ameisensaures Blei auskrystallisirt waren, wurde die restirende Mutterlauge

Digitized by Google

mit reinem Natriumcarbonat im Ueberschufs gekocht, das Filtrat zur Trockne gebracht und mit absolutem Alkohol ausgekocht. Nach dem Filtriren und Abdestilliren desselben hinterblieb ein Natriumsalz, dessen Natriumgehalt zu 28,2 pC. gefunden wurde, eine Zahl die zwischen denen liegt, welche ameisensaures (33,8 pC.) und propionsaures (24,0 pC.) Natron verlangt. Da das Salz wirklich noch viel Ameisensäure enthielt, so wurde seine wässrige Lösung mit überschüssigen Silbernitrat versetzt und gekocht, um die Ameisensäure zu zerstören, darnach vom reducirten Silber abfiltrirt, das Filtrat eingedampft, mit absolutem Alkohol behandelt und das darin gelöste Salz, welches nur aus einer geringen Menge bestand, auf seinen Natriumgehalt untersucht. Derselbe wurde zu 27,0 pC. gefunden, eine Zahl, welche noch immer beträchtlich gröfser ist als die, welche das propionsaure Salz verlangt, aber kleiner ist als die, welche essigsaures Salz erfordert (28,0 pC.). Darnach sieht es so aus, als ob wirklich eine kleine Menge von Propionsäure mit entstanden wäre, die bei weitem gröfste Menge von Aethylen aber war also *unverändert* geblieben.

Dafs Aethylen von Natriumhydroxyd bei einer Temperatur von 200⁰ nicht aufgenommen, resp. dabei kein Natriumäthylat gebildet wird, wurde durch einen besonderen Versuch festgestellt.

5) *Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumphenylat.*

Um zu prüfen, ob Kohlenoxyd das Natriumphenylat bei höherer Temperatur vielleicht in Benzoësäure überzuführen vermöge, wurde über nach Kolbe's Vorschrift bereitetes trocknes feingepulvertes Natriumphenylat bei 160⁰ trocknes Kohlenoxydgas geleitet. Das Kohlenoxyd wurde nicht absorbirt, das Phenylat blieb unverändert. Es konnte daraus nur wieder Phenol, aber keine Benzoësäure erhalten werden.

Digitized by Google

Die hauptsächlichsten Resultate dieser Versuche sind die folgenden :

I. Bei der Einwirkung von *Kohlenoxyd* auf *Alkoholate* in höherer Temperatur entsteht :

1) bei Anwendung von Aethylat : *Propionsäure*;
2) bei Anwendung von Methylat : *Essigsäure*;
3) bei Anwendung von Amylat : *keine Capronsäure*, sondern Valeriansäure und *substituirte Valeriansäuren*, und zwar sind diese letzteren *Amenyl-* (C_5H_9) -Substitutionsproducte der Valeriansäure;
4) dieselben Säuren entstehen auch bei der Einwirkung von *Kohlenoxyd* auf ein inniges Gemenge von *Natriumhydroxyd* und *Amylat* bei höherer Temperatur, vorzüglich aber bei der Einwirkung von *Kohlenoxyd* auf ein Gemenge von *Amylat* und *Valerianat* unter diesen Umständen. Daneben bilden sich *Ketone* dieser Säuren.

II. Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Gemenge von *Alkoholat* und *Kohlenstoffsäuresalz* entsteht aufser den Ketonen :

1) bei Anwendung von *Methylat* und *Acetat* :
   a) *Propionsäure*,
   b) *Tetra-* oder *Pentamethylpropionsäure*;
2) bei Anwendung von *Aethylat* und *Acetat* :
   a) normale *Buttersäure*,
   b) *Diäthylessigsäure*,
   c) *Triäthenylbuttersäure*,
   d) *Mesitylensäure*;
3) bei Anwendung von *Amylat* und *Valerianat* :
   a) *Amenylvaleriansäure*,
   b) *Diamenylvaleriansäure*.

Digitized by Google

V. Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumvalerianat;
nach Versuchen von Dr. *A. Looss.*

Die Versuche wurden in ähnlicher Weise ausgeführt, wie die von Geuther und Frölich *) angestellten. Angewandt wurden gleiche Gewichtsmengen ganz wasserfreien Natriumsalzes der gewöhnlichen, aus Gährungsamylalkohol dargestellten Valeriansäure und alkoholfreien Natriumäthylats, und zwar auf einmal 40 g von jeder Verbindung. Der Versuch wurde fünfmal ausgeführt. Die erhaltenen Mengen von Säuren sowohl als Ketonen waren verhältnifsmäfsig nicht bedeutend, so dafs auch diese Versuche als ein Beweis dafür angesehen werden müssen, dafs die Alkylreste in die Säuren um so schwieriger als Substituenten eintreten, je geringeren Kohlenstoffgehalt sie besitzen.

1) *Untersuchung der Säuren.*

Der bei weitem gröfste Theil destillirte vor 190°, war also unverändert gebliebene Valeriansäure, darüber wurden vorzüglich drei Fractionen gesammelt, eine von 222° bis 226°, eine von 240° bis 250° und eine von 250° bis 260°, und zunächst analysirt.

a) *222° bis 226° Destillirendes :*

0,2032 g Substanz ergaben 0,1862 Wasser, entsprechend 0,0207 Wasserstoff = 10,2 pC., und 0,4910 Kohlensäure, entsprechend 0,1339 Kohlenstoff = 65,9 pC.

Diese Zahlen weisen auf die Zusammensetzung einer *Oenanthylsäure,* welche verlangt 64,6 pC. Kohlenstoff und 10,8 pC. Wasserstoff. Deshalb wurde die Säure weiter rectificirt, vorzüglich das höher Siedende entfernt und die Hauptmenge, welche nun bei 220° überging, abermals analysirt.

*) Siehe oben Seite 299 f. und 304.


Digitized by Google

aa) *Siedepunkt 220° (uncorrigirt).*

0,160 g der farblosen Substanz gaben 0,1541 Wasser und 0,3783 Kohlensäure.

	Berechnet für $C_7H_{14}O_2$	Gefunden
C	64,6	64,5
H	10,8	10,7.

Danach unterliegt es also keinem Zweifel, dafs diese Säure eine *Aethylisopropylessigsäure* $C_5H_9(C_2H_5)O_2$ ist und zwar ihrer Bildung nach *Methylpropylpropionsäure* von der Construction :

$$C\begin{cases}C_3H_5\\CH_3\\H\end{cases}$$
$$|$$
$$CH_2$$
$$|$$
$$COOH.$$

Mit der von Grimshaw *) aus Aethylamyl dargestellten Isönanthylsäure kann die Säure nicht identisch sein, da erstere bei 210 bis 213° destillirt, dagegen hat sie nahezu den Siedepunkt der normalen (aus normalem Hexylcyanür dargestellten) Oenanthylsäure, welcher bei 223 bis 224° liegt. Mit dieser kann sie aber ihrer Bildungsweise aus Gährungsamylalkohol halber auch nicht identisch sein.

b) *Bei 240 bis 250° Destillirendes :*

0,1844 g Substanz lieferten 0,1653 Wasser und 0,4616 Kohlensäure, entsprechend 10,0 pC. Wasserstoff und 68,3 pC. Kohlenstoff.

c) *Bei 250 bis 260° Destillirendes :*

0,244 g Substanz lieferten 0,2097 Wasser und 0,6204 Kohlensäure, entsprechend 9,6 pC. Wasserstoff und 69,3 pC. Kohlenstoff.

Diese Analysen ergaben zunächst als bestimmtes Resultat, dafs die hier vorliegende Säure ihres geringen Wasserstoffgehalts halber nicht der Reihe der fetten Säuren, sondern der *Reihe der Oelsäuren* oder *einer noch wasserstoffärmeren*

---

*) Diese Annalen **166**, 168.

Digitized by Google

Reihe angehört, und liefsen vermuthen, dafs sie noch ein Gemenge von Oenanthylsäure und einer Säure von etwas höherem Siedepunkt als 260° darstelle.

Erneute Rectificationen beider Theile zeigten, dafs dem in der That so war. Ein beträchtlicher Theil ging nun zwischen 270 und 280° über. Derselbe wurde unmittelbar analysirt.

I. 0,2188 g der farblosen öligen Substanz gaben 0,1831 Wasser und 0,5789 Kohlensäure, entsprechend 9,3 pC. Wasserstoff und 72,1 pC. Kohlenstoff.

Nach Verlauf eines Tages hatte sich in dem übrig gebliebenen eine feste Säure krystallisirt ausgeschieden. Es wurde das flüssig gebliebene davon abgegossen und abermals analysirt.

Das Resultat war Folgendes :

II. 0,1881 g Substanz ergaben 0,1521 Wasser und 0,4947 Kohlensäure, entsprechend 9,0 pC. Wasserstoff und 71,7 pC. Kohlenstoff.

Da diese Resultate eine Formel genugsam nicht andeuteten, so wurde erst die krystallisirte Säure, welche sich aus der flüssigen abgeschieden hatte, näher geprüft. Ihre Menge war allerdings so unbedeutend, dafs nach ihrer Reinigung an eine Analyse nicht zu denken war, indefs, da Geuther und Frölich *) bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumäthylat und Natriumacetat gleichfalls eine feste krystallisirte Säure, welche sich als die bei 166° schmelzende Mesitylensäure erwiesen hatte, beobachteten, so wurde auch die abgeschiedene Säure, nachdem sie mit kaltem Aether abgewaschen war, auf ihren Schmelzpunkt geprüft. Sie konnte, weil ihre absolute Menge zu gering war, nicht erst durch Sublimation gereinigt werden, und daran mag es wohl liegen, dafs ihr Schmelzpunkt zu 161° und nicht zu 166° gefunden wurde, obwohl die Krystalle doch nur Mesitylensäure waren.

---

*) Vgl. oben S. 310.


Digitized by Google

Nimmt man nun an, dafs ein Theil dieser fast denselben Kohlenstoffgehalt (72,0 pC.), aber einen viel niedrigeren Wasserstoffgehalt (6,7 pC.) besitzenden Säure noch in der zu zweit analysirten ölförmigen Säure gelöst war, wie wahrscheinlich ist, so wird man durch die gefundenen Resultate veranlafst, der zwischen 270 und 280° destillirten flüssigen Säure die Zusammensetzung $C_{11}H_{18}O_2$ zuzusprechen, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet für $C_{11}H_{18}O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für Mesitylensäure $C_9H_{10}O_2$
C	72,5	72,1	71,7	72,0
H	9,9	9,3	9,0	6,7.

Danach wäre die Säure also möglicherweise *Aethyldiäthenylisopropylessigsäure*, $C_5H_7(C_2H_5)(C_2H_3)_2O_2$.

Dafs die höher siedenden Säuren an Stelle des Alkylrestes vom Alkoholat auch um zwei Mischungsgewichte Wasserstoff ärmere Reste als Substituenten enthalten können, haben bereits Geuther und Frölich *) gefunden.

Aufser diesen seither aufgeführten Säuren war noch eine *zwischen 280 und 300°* siedende und eine *über 360°* siedende Partie vorhanden.

d) Die *zwischen 280 und 300°* destillirende dickölige Säure von gelblichem Aussehen ergab bei der Analyse folgende Resultate :

0,1693 g Substanz lieferten 0,1418 Wasser und 0,4659 Kohlensäure, entsprechend 9,3 pC. Wasserstoff und 75,1 pC. Kohlenstoff.

Nimmt man nun an, dafs auch in diesem Glied noch etwas wasserstoffarme Mesitylensäure vorhanden war, was wahrscheinlich ist, so kann man für dieses Product die Formel $C_{18}H_{20}O_2$ aufstellen.

---

*) Vgl. oben S. 297, 303 f. und 309.

Digitized by Google

	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_2$	Gefunden
C	75,0	75,1
H	9,6	9,3.

Diese Säure unterschiede sich dann in ihrer Zusammensetzung von der vorigen nur um die Differenz C_2H_2, d. h. sie wäre eine *Aethyltriäthenylisopropylessigsäure.*

e) Die *über 360⁰* destillirende dicke saure bräunliche Flüssigkeit wurde nach mehrmaligen Rectificationen, wobei immer ein dunkler zähflüssiger Rückstand blieb, ebenfalls analysirt. Das Resultat war folgendes :

0,1246 g Substanz gaben 0,1173 Wasser und 0,3673 Kohlensäure, entsprechend 10,4 pC. Wasserstoff und 80,4 pC. Kohlenstoff.

Auffallend ist der hohe Wasserstoffgehalt. Indefs wird man annehmen können, dafs bei der hohen Siedetemperatur der Substanz sich stets ein Theil unter Wasserbildung zersetzt und dieses entstandene Wasser die Ursache des vergröfserten Wasserstoffgehalts ist. Wollte man dem Rechnung tragen, so würde man für die Substanz die Formel $C_{28}H_{30}O_2$ aufstellen und die Säure als eine *Aethyl-octaäthenyl-isopropylessigsäure,* $C_5H(C_2H_5)(C_2H_3)_8O_2$, bezeichnen können.

	Berechnet für $C_{28}H_{30}O_2$	Gefunden
C	81,7	80,4
H	8,9	10,4.

Aus dem vorhergehenden ergiebt sich also, dafs zunächst aus der Valeriansäure durch Eintritt eines *Aethyls* für einen Wasserstoff eine Oenanthylsäure gebildet wird, dafs die übrigen Wasserstoffe aber nicht durch Aethyl, sondern durch *Aethenyl* ersetzt werden. Die entstehende Säurereihe wäre demnach :

Digitized by Google

	Zusammens. Differenz		
	C_2H_4	$C_5H_{10}O_2$	= Valeriansäure.
$C_7H_{14}O_2$		$C_5H_9(C_2H_5)O_2$	= Aethylvaleriansäure (gef.).
	C_2H_2		
$C_9H_{16}O_2$		$C_5H_8(C_2H_3)(C_2H_5)O_2$	= Monäthenyläthylvaleriansäure.
	C_2H_2		
$C_{11}H_{18}O_2$		$C_3H_7(C_2H_9)_2(C_2H_5)O_2$	= Diäthenyläthylvaleriansäure (gef.).
	C_2H_2		
$C_{13}H_{20}O_2$		$C_5H_6(C_2H_3)_3(C_2H_5)O_2$	= Triäthenyläthylvaleriansäure (gef.).
	C_2H_2		
$C_{15}H_{22}O_2$		$C_5H_5(C_2H_3)_4(C_2H_5)O_2$	= Teträthenyläthylvaleriansäure.
	C_2H_2		
$C_{17}H_{24}O_2$		$C_5H_4(C_2H_3)_5(C_2H_5)O_2$	= Pentäthenyläthylvaleriansäure.
	C_2H_2		
$C_{19}H_{26}O_2$		$C_5H_3(C_2H_3)_6(C_2H_5)O_2$	= Hexäthenyläthylvaleriansäure.
	C_2H_2		
$C_{21}H_{28}O_2$		$C_5H_2)C_2H_3)_7(C_2H_5)O_2$	= Heptäthenyläthylvaleriansäure.
	C_2H_2		
$C_{23}H_{30}O_2$		$C_5H(C_2H_3)_8(C_2H_5)O_2$	= Octäthenyläthylvaleriansäure (gef.).

Aufser der Aethylvaleriansäure wurden also aufgefunden die *Di-*, *Tri-* und wahrscheinlich *Octa-* (= Per-)Aethenyläthylvaleriansäure. Die übrigen Glieder sind wahrscheinlich ebenfalls mit entstanden, entweder ist diefs aber nur in geringerer Menge geschehen, oder aber sie sind weiter verändert worden.

2) *Untersuchung der Ketone.*

Der gröfste Theil der eigenthümlich riechenden Ketone wurde nach mehrmaligen Rectificationen als zwischen 130 und 140° übergehend gefunden; kleinere Mengen destillirten zwischen 160 und 170°, 200 und 210°, 230 und 270°, und etwas weniger noch über 360°. Die Menge von jedem Theil war eine verhältnifsmäfsig geringe. Keines derselben verband sich mit saurem Natriumsulfit.

Digitized by Google

a) *Product von 132 bis 134° übergegangen.*

Die Analyse der farblosen Flüssigkeit ergab folgende Zahlen :

0,1851 g Substanz lieferten 0,2250 Wasser und 0,4935 Kohlensäure.

Danach kommt demselben die Formel $C_7H_{14}O$ zu.

	Berechnet für $C_7H_{14}O$	Gefunden
C	73,7	72,7
H	12,3	13,5.

Der etwas zu hohe Wasserstoffgehalt rührt von kleinen Mengen Wasser her, welche sich bei der Rectification aller Ketone durch geringe Zersetzung bilden und bei kleinen Mengen Substanz schwer zu entfernen sind. In Folge davon wird natürlich der Kohlenstoff etwas zu niedrig gefunden.

Seiner Entstehung nach wird dieses Keton als *Aethylisobutylketon* :

$$\begin{array}{l} C_3\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\\H_3\end{array}\right. \\ \mid \\ CO \\ \mid \\ C_2H_5 \end{array} = \left.\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\right\}CH\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}C_2H_5$$

zu betrachten sein, bei dessen Bildung sich das durch directes Zusammengehen von Kohlenoxyd und Natriumäthylat entstandene *propionsaure* Salz und das angewandte *valeriansaure* Salz betheiligt haben nach der Gleichung :

$$C_3H_5NaO_2 + C_5H_9NaO_2 = C_7H_{14}O + CO_3Na_2.$$

Es scheint nahezu denselben Siedepunkt zu haben, wie das tertiäre Amylmethylketon $\left.\begin{array}{l}C_2H_5\\(CH_3)_2\end{array}\right\}C\text{-}CO\text{-}CH_3$, welches bei 132° kocht.

b) *Product von 163 bis 168° übergegangen.*

Die Analyse der farblosen Flüssigkeit ergab folgende Zahlen :

0,1668 g Substanz lieferten 0,2039 Wasser und 0,4856 Kohlensäure.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{15}H_{30}O$.

Digitized by Google

	Berechnet für $C_{15}H_{30}O$	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{26}O$
C	79,6	79,4	81,1
H	13,3	13,6	11,7.

Dasselbe kann entstanden gedacht werden aus vorhandenem *valeriansauren* Salz und dem Salz einer *Triäthylvaleriansäure* nach der Gleichung :

$$C_5H_9NaO_2 + C_{11}H_{23}NaO_2 = C_{15}H_{30}O + CO_3Na_2.$$

Eine Triäthylvaleriansäure ist aber unter den entstandenen sauren Producten nicht aufzufinden gewesen, an ihrer Stelle dagegen die Diäthenyläthylvaleriansäure mit einem um vier Mischungsgewichte geringeren Wasserstoffgehalt, welche mit Valeriansäure ein Keton von der Formel $C_{15}H_{26}O$ hätte liefern müssen. Die gefundenen Zahlen weichen aber von den sich dafür berechnenden, wie obige Zusammenstellung zeigt, so bedeutend ab, dafs die letztere Formel für das Keton nicht zulässig erscheint und also entweder die Annahme einer mit gebildeten Triäthylvaleriansäure, oder aber die Annahme einer bei der Bildung des Ketons aus der Diäthenyläthylvaleriansäure statthabenden, durch Aufnahme von Wasserstoff bedingten Umwandlung des Aethenyls in Aethyl gemacht werden mufs.

c) *Product von 200 bis 210° übergegangen.*

Die Analyse der farblosen Flüssigkeit ergab folgendes Resultat :

0,1654 g Substanz lieferten 0,1918 Wasser und 0,5021 Kohlensäure.

Daraus leitet sich die Formel $C_{23}H_{42}O$ oder $C_{23}H_{40}O$ ab.

	Berechnet für $C_{23}H_{42}O$	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{40}O$
C	82,6	82,8	83,1
H	12,6	12,8	12,1.

Danach wird die Verbindung also entstanden sein durch gegenseitige Zersetzung von Salzen einer *Triäthyl*valeriansäure und einer *Triäthenyläthyl*valeriansäure nach der Gleichung :

$$C_{11}H_{21}NaO_2 + C_{13}H_{19}NaO_2 = C_{23}H_{40}O + CO_3Na_2.$$

Digitized by Google

d) *Product von 240 bis 260° übergegangen.*

Die Analyse der dicköligen farblosen Flüssigkeit ergab folgende Resultate :

0,1381 g Substanz lieferten 0,1498 Wasser und 0,4230 Kohlensäure.

Dieselben entsprechen am meisten entweder der Formel $C_{27}H_{46}O$ oder der Formel $C_{27}H_{44}O$.

	Berechnet für $C_{27}H_{46}O$	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{44}O$
C	83,9	83,5	84,4
H	11,9	12,0	11,4.

Danach könnte die Verbindung entstanden sein durch Wechselwirkung der Salze von Säuren mit dem Kohlenstoffgehalt 15 und 13, oder 17 und 11, oder 19 und 9, oder 21 und 7, oder 23 und 5.

e) *Product über 360° übergegangen.*

Die Analyse des braunen dicköligen Destillats ergab folgende Resultate :

0,2275 g Substanz lieferten 0,2316 Wasser und 0,7331 Kohlensäure.

Ob diese Substanz *ein* chemisches Individuum ist, ist schwer zu sagen. Man könnte daran denken, dafs sie der Hauptsache nach das von der höchst siedenden Säure, die wahrscheinlich Octäthenyläthylvaleriansäure ist, sich ableitende Keton $C_{45}H_{58}O$, oder ein wasserstoffreicheres dieser Art, etwa $C_{45}H_{62}O$ oder $C_{45}H_{66}O$ wäre, womit ihre Zusammensetzung nicht im Widerspruch steht.

	Berechnet für		Gefunden	Berechnet für $C_{45}H_{66}O$
	$C_{45}H_{58}O$	$C_{45}H_{62}O$		
C	88,0	87,4	87,9	86,8
H	9,4	10,0	11,3	10,6.

Dafs man es bei den höher siedenden Ketonen, was ja auch denkbar wäre, mit Condensationsproducten des niedrigst siedenden Ketons $C_7H_{14}O$ zu thun hätte, diese Annahme wird durch die *niedrigen* Siedepunkte dieser Producte ausgeschlossen. Dieselben liegen für wahre Ketone von so hohem Koh-

Digitized by Google

lenstoffgehalt an sich schon recht niedrig; indessen ist diefs doch möglich, denn die Differenz der Siedepunkte wächst mit der Anzahl der secundären und tertiären Alkoholreste in den Ketonen und zwar sehr bedeutend, wie das folgende zeigt. So liegt der Siedepunkt des Methylbutylketons bei 127° und der des metameren Methylpseudobutylketons (Pinakolins) bei 106°; so liegt der des primären Amylmethylketons bei 156° und der des metameren Aethylpseudobutylketons bei 126°.

Die mit den oben angeführten Ketonen gebildeten Säuren resp. diejenigen Säuren, aus welchen die Ketone hervorgegangen sind, enthalten aber derartige Reste in reichlichem Mafse.

VI. Einwirkung von Kohlenoxyd oder Zinkstaub auf Natriumvalerianat für sich.

Die Versuche von Geuther und Frölich und die im vorhergehenden mitgetheilten haben also gezeigt, dafs bei der Behandlung eines Gemisches von Alkoholat und Salz in der Hitze mit Kohlenoxyd oder Zinkstaub Alkylreste für Wasserstoff in die Säure eintreten. Es war nun auch zu versuchen, ob, wenn man an Stelle des Alkoholats ein zweites Mischungsgewicht Salz anwendet, d. h. wenn man Kohlenoxyd oder Zink nur auf Salz bei höherer Temperatur einwirken läfst, man nicht eine analoge Substitution des Wasserstoffs in der Säure durch den Säurerest erreichen kann. Die Baldriansäure schien der Leichtigkeit halber, mit welcher bei ihr die Substitution erfolgt, vor Allem dazu geeignet.

Um zu sehen, ob also die Einwirkung mit Kohlenoxyd nach der Gleichung:

$C_5H_9NaO_2 + C_5H_9NaO_2 + CO = C_5H_8(C_5H_9O)NaO_2 + CHNaO_2$

verliefe und eine Valerylvaleriansäure entstünde, wurde über ganz trocknes Natriumvalerianat bei einer Temperatur von 190° trocknes Kohlenoxyd längere Zeit geleitet. Eine Ab-

Digitized by Google

sorption des Gases wurde dabei indefs nicht wahrgenommen. Eine Einwirkung fand auch in der That *nicht* statt, wie die nachherige Lösung des Salzes in Wasser ergab und die Untersuchung der durch Schwefelsäure aus demselben wieder abgeschiedenen Säure, welche sich als reine Valeriansäure erwies, zeigte.

Auch als trocknes fein gepulvertes Natriumvalerianat mit der dreifachen Menge ganz trocknen Zinkstaubs innig gemischt in einer Retorte im Oelbade auf 220° zwei Tage lang erhitzt wurde, hatte eine Einwirkung *nicht* stattgefunden.

Bei der Einwirkung von *Kohlenoxyd* auf ein Gemenge von *Natriumäthylat* und *Natriumvalerianat* (Natriumisopropylacetat) bei 190° bilden sich also aufser Ketonen folgende Säuren :

1) *Aethylisopropylessigsäure,* $C_7H_{14}O_2$;

2) *Aethyldiäthenyl-isopropylessigsäure,* $C_{11}H_{18}O_2$;

3) *Aethyltriäthenyl-isopropylessigsäure,* $C_{13}H_{20}O_2$;

und wahrscheinlich

4) *Aethyloctaäthenyl-isopropylessigsäure,* $C_{23}H_{30}O_2$.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

(Eingelaufen den 11. März 1880.)

---

1) Ueber eine Azosulfobenzolsäure;

von Dr. *Mahrenholtz* und Dr. *Gilbert.*

Die in dieser Abhandlung beschriebene Azosulfobenzolsäure wurde aus der Metanitrosulfobenzolsäure sowohl durch



Behandlung der Lösung ihres Natriumsalzes mit Natriumamalgam, als auch durch Kochen des Kaliumsalzes mit Zinkstaub und Kalilauge gewonnen.

Eine concentrirte wässrige Lösung des metanitrosulfobenzolsauren Kaliums erwärmt sich auf Zusatz von Natriumamalgam in etwas gröfseren Quantitäten so lebhaft, dafs die Schale gekühlt werden mufs. Ammoniak tritt dabei nicht auf und die Wasserstoffentwickelung ist zu Anfang nur schwach. Während des Eintragens scheiden sich häufig schon gelbe Krystalle von azosulfobenzolsaurem Natrium ab, die man sammelt oder durch Verdünnen mit Wasser wieder in Lösung bringt. Das verbrauchte Natriumamalgam darf nicht mehr als die zur Ueberführung des Nitrosalzes in das Azosalz erforderliche Menge Natrium enthalten, weil ein Ueberschufs die Bildung von Hydrazosäure zur Folge haben würde.

Nach beendigter Reaction wird die Flüssigkeit vom Quecksilber abgegossen, mit Schwefelsäure angesäuert und das beim Stehen herauskrystallisirende schwefelsaure Natrium entfernt; die nochmals eingedampfte und mit Weingeist vermischte Flüssigkeit wird nach einiger Zeit wieder vom ausgeschiedenen schwefelsauren Natrium befreit und diese Operation so oft wiederholt, bis das meiste schwefelsaure Natrium entfernt ist. Die Mutterlauge neutralisirt man mit kohlensaurem Baryum und gewinnt aus der heifs filtrirten Lösung das ziemlich schwer lösliche azosulfobenzolsaure Baryum, das zur Darstellung der übrigen Verbindungen dient.

Diese zuerst angewandte Methode zur Gewinnung der Azosulfobenzolsäure wurde bald aufgegeben und durch eine bedeutend einfachere ersetzt, die darin besteht, dafs ein Salz der Nitrosäure mit Zinkstaub und Kalilauge (oder Natronlauge) erwärmt wird. — Das metanitrosulfobenzolsaure Kali wird in 6 Th. kaltem Wasser gelöst, etwas mehr als das halbe Volum des Kaliumsalzes an Zinkstaub und concentrirte Kalilauge

Digitized by Google

zugefügt. Unter Umrühren wird auf dem Wasserbade erwärmt, bis lebhafte Wasserstoffentwickelung eintritt, dann filtrirt, das ungelöste Zink mehrmals mit heifsem Wasser nachgewaschen, durch das Filtrat Kohlensäure geleitet und endlich auf dem Wasserbade concentrirt. Das zuerst herauskrystallisirende azosulfobenzolsaure Kalium ist in der Regel nach einmaligem Umkrystallisiren schon ganz rein, das später anschiefsende enthält mehr kohlensaures Kalium, von welchem es am leichtesten durch Umkrystallisiren aus Weingeist zu befreien ist. Aus den letzten Mutterlaugen reines Azosalz zu gewinnen ist sehr zeitraubend, vortheilhafter säuert man mit Salzsäure an, versetzt mit Zinnchlorür und sammelt die nach einigen Tagen herausgefallenen Krystalle der Hydrazosulfobenzolsäure.

Bei der Darstellung des azosulfobenzolsauren Kaliums mit Zinkstaub und Kalilauge ereignet es sich zuweilen, dafs wenn die Lösung des Nitrosalzes zu concentrirt ist und zu viel Kalilauge zugefügt wird, sogleich eine heftige Reaction unter Aufkochen der Masse eintritt. Durch fortwährendes Zugiefsen von kaltem Wasser mufs das Uebersteigen verhindert werden und die Umwandlung ist nach einigen Minuten schon beendigt. — Arbeitet man dagegen mit zu verdünnten Lösungen und fehlt es an Kalilauge, so dauert das Erwärmen auf dem Wasserbade oft stundenlang, ehe Wasserstoffentwicklung eintritt; in diesem Falle mufs noch mehr Kalilauge zugefügt werden. Ist wirklich lebhafte Wasserstoffentwicklung eingetreten, so mufs man bald filtriren, um die Bildung von Hydrazosulfobenzolsäure möglichst zu vermeiden. Einzelne kleine Gasblasen entwickeln sich sehr bald, wenn jedoch alle Nitrosäure reducirt ist, findet förmliches Aufschäumen statt. — Das Einleiten der Kohlensäure zur Umwandlung der Kalilauge in kohlensaures Salz, wobei auch das gelöste Zink als kohlensaures Zink gefällt wird, hat sich als vortheilhaft erwiesen, da die

Digitized by Google

Laugen dann beim Abdampfen sich nicht so stark färben und das azosulfobenzolsaure Kalium sich gleich reiner abscheidet.

Azosulfobenzolsäure, $C_{12}H_{10}N_2S_2O_6 = \begin{matrix} C_6H_4\langle^{SO_3H}_{N} \\ \| \\ C_6H_4\langle^{N}_{SO_3H} \end{matrix}$.

Aus dem Baryumsalz mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden bleibt sie beim Verdunsten der Lösung als gelbbrauner Syrup zurück, der über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. Die Säure ist zerfliefslich und sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Es konnten keine sauren Salze, nur neutrale erhalten werden, die alle sowie auch ihre Lösungen eine gelbrothe Farbe besitzen.

Azosulfobenzols. Ammonium, $C_{12}H_8(NH_4)_2N_2S_2O_6$, $2\,H_2O$. — Grofse dunkelroth gefärbte monokline Tafeln, die bei 150° das Krystallwasser verlieren, in etwas höherer Temperatur unter Schwarzfärbung sich zersetzen.

0,960 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 150° 0,085 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	8,73	8,85.

Azosulfobenzolsaures Kalium, $C_{12}H_8K_2N_2S_2O_6$. — Das Salz krystallisirt mit und ohne Krystallwasser. Das wasserfreie Salz schiefst in rothgelben rhombischen (?) Nadeln an, die sich in Wasser leicht lösen.

0,3376 g lieferten 0,1396 SO_4K_2.

	Berechnet	Gefunden
K	18,6	18,5.

Das Salz mit Krystallwasser schiefst ebenfalls in rothgelben Nadeln an, die sehr leicht verwittern und sich leicht in Wasser und heifsem Weingeist lösen. Bei zahlreichen Analysen wurden zwischen 8,8 pC. und 14,7 pC. Wasser ge-

Digitized by Google

funden, was auf ein Gemenge zweier Salze mit 2 und 4 H_2O deutet; ersteres verlangt 8,0 pC., letzteres 14,8 pC. Wasser.

Azosulfobenzolsaures Natrium, $C_{12}H_8Na_2N_2S_2O_6$, $3^1/_2\,H_2O$. — Citronengelbe, leicht lösliche Krystalle, bei 150° das Krystallwasser verlierend und dann orangeroth werdend.

0,671 g lieferten bei 150° 0,096 H_2O.

0,374 g wasserfrei lieferten 0,138 SO_4Na_2.

	Berechnet	Gefunden
Na	11,9	11,9
H_2O	14,2	14,3.

Azosulfobenzolsaures Baryum, $C_{12}H_8BaN_2S_2O_6$, H_2O (?). — Aus der Lösung des Kaliumsalzes setzen sich nach Zusatz von essigsaurem Baryum langsam kleine gelbe Warzen ab, die sehr schwer in heifsem Wasser wieder löslich sind.

2,095 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 170° 0,0505 H_2O.

0,662 g wasserfrei lieferten 0,316 SO_4Ba.

	Berechnet	Gefunden
Ba	28,7	28,0
H_2O	3,5	2,4.

Das Salz hatte wahrscheinlich beim Verweilen über Schwefelsäure etwas Wasser verloren.

Azosulfobenzolsaures Calcium, $C_{12}H_8CaN_2S_2O_6$, $4\,H_2O$. — Die concentrirte Lösung der freien Säure mit Chlorcalcium vermischt setzt nach längerem Stehen schöne gelbe Tafeln ab, die leicht löslich in Wasser sind und bei 180° unter Aufblähen das Krystallwasser verlieren.

0,561 g lufttrocken lieferten bei 180° 0,087 H_2O.

0,196 g wasserfrei lieferten 0,072 SO_4Ca.

	Berechnet	Gefunden
Ca	10,5	10,8
H_2O	15,9	15,5.

Azosulfobenzolchlorür, $C_{12}H_8N_2S_2O_4Cl_2$. — Es bildet sich leicht beim Erwärmen des trocknen Kalium- oder Natriumsalzes mit Phosphorchlorid in einer Porcellanschale. Die kry-

Digitized by Google

stallinische Masse wird nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen in Aether gelöst und liefert beim Verdunsten des Aethers prachtvoll glänzende rubinrothe Nadeln, die bei 166° schmelzen.

0,269 g lieferten 0,187 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	17,1	17,2.

Die ätherische Lösung entfärbt sich auf Zusatz von Zinnchlorür, und Wasser fällt dann einen käsigen, viel Zinn enthaltenden Niederschlag.

Das Chlorür löst sich mit gelber Farbe in absolutem Alkohol, und nach der Concentration auf dem Wasserbade scheiden sich nach 24 Stunden goldgelbe Nadeln ab, die kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether und Trocknen über Schwefelsäure schmelzen sie bei 100°. Einer Schwefelbestimmung zufolge sind sie *Azosulfobenzolsäureäthyläther*, $C_{12}H_8(C_2H_5)_2N_2S_2O_6$.

0,231 g lieferten 0,273 SO_4Ba.

	Berechnet	Gefunden
S	16,1	16,2.

Die alkoholische Lösung, aus welcher sich diese Krystalle abgeschieden haben, trocknet zu einem braunen nicht krystallisirenden Syrup ein.

Azosulfobenzolamid, $C_{12}H_8N_2S_2O_4(NH_2)_2$. — Das Chlorür wird mit concentrirtem Ammoniak digerirt, das Ammoniak auf dem Wasserbade verdunstet und das Ausgeschiedene nach dem Waschen mit kaltem Wasser in starkem Alkohol in der Siedehitze gelöst, aus welchem das Amid in gröfseren gelben Nadeln oder auch in krystallinischen Krusten, die unter dem Mikroskop concentrisch gruppirte Prismen erkennen lassen, sich absetzt. Sie sind in Wasser und Alkohol auch in der Siedehitze schwer löslich. Schmelzpunkt 295°.

0,237 g lieferten 0,2333 SO_4Ba.

	Berechnet	Gefunden
S	18,8	18,7.

Digitized by Google

Ein gleich zusammengesetztes aber ganz andere Eigenschaften besitzendes *Azosulfobenzolamid* bildet sich aus dem (bei 166° schmelzenden) Metanitrosulfobenzolamid beim Erwärmen seiner Lösung in Natronlauge mit Zinkstaub. Hat die Wasserstoffentwicklung einige Zeit gedauert, so wird filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure vermischt, welche das Amid herausfällt. Es ist kaum in Wasser, sehr schwer in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol und Eisessig in der Siedehitze löslich und krystallisirt aus heifsem Alkohol in kleinen rothgelben Nadeln, Schmelzpunkt 254° *).

Das bei 131° schmelzende Amid der Paranitrosulfobenzolsäure giebt bei gleicher Behandlung ein *Azosulfobenzolamid,* das sich viel leichter in heifsem Wasser und Alkohol löst, in gelben Tafeln krystallisirt und schon bei 176° schmilzt.

0,369 g dieses Amids lieferten 0,502 SO_4Ba.

	Berechnet	Gefunden
S	18,8	18,7.

Hydrazosulfobenzolsäure,

$$C_{12}H_{12}N_2S_2O_6, 3\,H_2O = \begin{matrix} C_6H_4\langle{}^{SO_3H}_{NH} \\ | \\ C_6H_4\langle{}^{NH}_{SO_3H} \end{matrix}, 3\,H_2O.$$

Die Azosäure verwandelt sich unter dem Einflufs reducirender Stoffe in diese Hydrazosäure. Sie wurde erhalten beim Vermischen der heifsen Lösung der Azosäure in überschüssiger Natronlauge mit Eisenvitriol und Fällen des (alkalisch reagirenden) Filtrats mit Salzsäure, ferner bei anhaltender Digestion der Lösung des azosulfobenzolsauren Natriums mit Natriumamalgam und bei anhaltendem Kochen desselben

*) Ueber diese Verbindung wird ausführlich in einer folgenden Abhandlung berichtet werden.

Digitized by Google

Salzes mit Zinkstaub und Natronlauge, und wurde aus dem Filtrat wieder mit Salzsäure gefällt.

Sehr leicht erfolgt die Reduction mit einer sauren Zinnchlorürlösung. Concentrirte Lösungen der azosauren Salze können sich beim Vermischen mit der Zinnchlorürlösung bis zum heftigen Aufkochen erwärmen, verdünntere Lösungen sind ebenfalls nach einigen Augenblicken entfärbt und sehr bald beginnt die Abscheidung der Hydrazosäure in Krystallen. Nach 24 bis 48 Stunden ist die gröfste Menge dieser Säure herauskrystallisirt, geringe Mengen gewinnt man noch aus der abgegossenen und eingedampften Flüssigkeit. Zur Reinigung wird die Hydrazosäure mit kaltem Wasser gewaschen, in heifser Sodalösung aufgelöst, vom abgeschiedenen Zinnniederschlag abfiltrirt und wieder mit Salzsäure angesäuert. Nach 24 Stunden ist die Hydrazosäure in schönen durchsichtigen Prismen herauskrystallisirt.

Um die Menge des von der Azosäure bei ihrer Umwandlung in die Hydrazosäure aufgenommenen Wasserstoffs zu bestimmen, wurde eine gewogene Menge des azosulfobenzolsauren Natriums mit einem bekannten Volum titrirter Zinnchlorürlösung reducirt und das nicht verbrauchte Zinnchlorür mit Jodlösung bestimmt *).

Bei einem Versuche, der bei 100° ausgeführt wurde, war die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs 0,512 pC., bei einem anderen bei 120° ausgeführten 0,515 pC., die Rechnung verlangt 0,518 pC. H.

Es mag hier erwähnt werden, dafs die Hydrazosulfobenzolsäure mehrere Tage mit Zinnchlorür im zugeschmolzenen Rohr von 130° bis zuletzt auf 200° erhitzt unverändert geblieben war; die ganze Menge des angewandten Zinnchlorürs wurde wieder gefunden, und Amidosulfobenzolsäure, deren

*) Vergl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 41.

Digitized by Google

Bildung man vermuthete, war nicht nachzuweisen. — Auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr entstand aus der Hydrazosäure keine Amidosäure.

Die Hydrazosulfobenzolsäure krystallisirt in schönen farblosen monoklinen Prismen mit vielen Combinationsflächen, löst sich ziemlich schwer in heifsem Wasser, noch viel weniger in kaltem Wasser und fast nicht in Alkohol und Aether. Bei 170° ist die Säure wasserfrei.

0,465 g wasserfreie Säure lieferten 31,5 ccm N bei 11,2° und 775 mm Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden
N	8,14	8,22.

Hydrazosulfobenzols. Kalium, $C_{12}H_{10}K_2N_2S_2O_6$, $1^1/_2 H_2O$. Ziemlich leicht lösliche weifse monokline Prismen.

0,940 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 180° 0,093 H_2O.

0,265 g wasserfrei lieferten 0,110 SO_4K_2.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	9,95	9,89
K	18,57	18,63.

Hydrazosulfobenzols. Baryum, $C_{12}H_{10}BaN_2S_2O_6$, $4H_2O$. — In Wasser leicht lösliche tafelförmige Krystalle.

0,998 g lufttrocken lieferten bei 170° 0,131 H_2O.

0,963 g wasserfrei lieferten 0,470 SO_4Ba.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	13,07	13,12
Ba	28,60	28,69.

Hydrazosulfobenzolsaures Blei, $C_{12}H_{10}PbN_2S_2O_6$, $4H_2O$. — Schwach röthlich gefärbte rhombische Krystalle, schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich.

0,607 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 190° 0,070 H_2O.

0,535 g wasserfrei lieferten 0,293 SO_4Pb.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	11,59	11,57
Pb	37,70	37,47.

Digitized by Google

Ein Chlorür der Hydrazosulfobenzolsäure konnte weder aus der freien Säure, noch aus dem Kaliumsalz beim Erwärmen mit Phosphorchlorid erhalten werden. Es entstand eine feste, scheinbar krystallinische Masse, die sich sehr schwierig nach dem Zerreiben mit Wasser auswaschen liefs und dann einen festen amorphen Rückstand lieferte, der sich nicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig auflöste. Eine Chlorbestimmung lieferte nur 3,5 pC. Cl, statt der für Hydrazosulfobenzolchlorür berechneten 17,2 pC. Cl; dieser kleine Rest rührt wahrscheinlich von einer Beimengung her, die trotz des langen Auswaschens wegen der äufseren Beschaffenheit des Körpers in ihm zurückgeblieben war.

Hydrazosulfobenzolsäureamid, $C_{12}H_{10}N_2S_2O_4(NH_2)_2$, scheint sich beim Erwärmen der weingeistigen Lösung des Azosulfobenzolamids (Schmelzpunkt 295°) mit Zinnchlorür zu bilden. Aus der farblosen heifs filtrirten Flüssigkeit setzten sich beim Erkalten und nach der Concentration weifse Prismen ab, die bei der Analyse 18,2 pC. S lieferten (berechnet 18,7 pC. S).

---

2) Ueber eine Azoxysulfobenzolsäure;

von Dr. *C. Brunnemann.*

Von den drei Nitrosulfobenzolsäuren, welche sowohl bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Nitrobenzol, als auch der Salpetersäure auf eine Lösung des Benzols in Schwefelsäure sich bilden, wurde bisher nur die Metasäure, weil nur diese bei beiden Darstellungsmethoden in reichlicher Menge auftritt, in die Azoxysäure übergeführt. Dazu diente vorzugsweise das schon von Zinin zur Umwandlung des Nitrobenzols in

Digitized by Google

Azoxybenzol angewandte Verfahren, nämlich Erhitzen der Nitrosulfobenzolsäure mit weingeistigem Kali, welches die gewünschte Säure immer sicher lieferte, wenn ihre Reindarstellung auch mit einigen Schwierigkeiten verbunden war. Sie bildet sich auch bei gemäfsigter Einwirkung von Zinkstaub auf die kalische Lösung der Nitrosulfobenzolsäure, jedoch ist hierbei eine weiter gehende Reduction zu Azosulfobenzolsäure schwer zu vermeiden.

Das metanitrosulfobenzolsaure Kalium wurde mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung im Kolben zuerst im Wasserbade mehrere Stunden bis zur Verdampfung der gröfsten Menge des Alkohols erwärmt; die Zersetzung war jetzt jedoch noch so unvollständig, dafs darauf die Temperatur im Oelbade zwei bis drei Stunden auf 120° bis 130° gebracht wurde. Neben der Azoxysäure hatten sich so viele theerartige Zersetzungsproducte gebildet, dafs dadurch die Reinigung der Säure sehr erschwert wurde.

Glatter geht die Reaction vor sich, wenn die Nitrosäure mit einer alkoholischen Kalilösung in einem dickwandigen Kolben unter dem Ueberdruck einer 400 mm hohen Quecksilbersäule vier bis sechs Stunden auf dem Wasserbade gekocht wird. Das Product wird dann in Wasser gelöst, mit Kohlensäure gesättigt und auf dem Wasserbade concentrirt. Es scheiden sich nach einiger Zeit rothbraune krystallinische Massen des Kaliumsalzes ab, das durch Abpressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist zu reinigen ist und in gelben bis orangefarbenen Nadeln anschiefst.

Azoxysulfobenzolsäure, $C_{12}H_{10}N_2S_2O_7 = \begin{matrix} C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3H \\ N \end{matrix} \\ \quad | > O. \\ C_6H_4 < \begin{matrix} N \\ SO_3H \end{matrix} \end{matrix}$

Die aus dem Baryumsalz mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene Säure bildet beim Verdampfen der Lösung gelbe

Digitized by Google

mikroskopische Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser, Weingeist und Aether mit gelber Farbe lösen und zu hygroskopisch sind, um in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten werden zu können. Bei etwa 125° tritt Schmelzung und in höherer Temperatur Zersetzung unter Abscheidung poröser Kohle ein.

Saure Salze dieser Säure konnten nicht erhalten werden.

Azoxysulfobenzolsaures Ammonium, $C_{12}H_8N_2S_2O_7(NH_4)_2$, $2H_2O$. — Gut ausgebildete schief rhombische bräunliche Prismen, leicht löslich in Wasser.

0,232 g lufttrocken lieferten bei 170° 0,020 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	8,6	8,5.

Azoxysulfobenzolsaures Kalium, $C_{12}H_8N_2S_2O_7K_2$, $4H_2O$. — Gelbe bis orangefarbene zu Büscheln vereinigte Nadeln, die leicht in Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aether löslich sind.

0,4535 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,065 H_2O.

0,3885 g wasserfrei lieferten 0,155 SO_4K_2.

	Berechnet	Gefunden
K	17,97	17,88
H_2O	14,2	14,3.

Azoxysulfobenzolsaures Baryum, $C_{12}H_8N_2S_2O_7Ba$, H_2O. — Aus der mit essigsaurem Baryum vermischten Lösung des Kaliumsalzes scheiden sich kleine gelbrothe rhombische Prismen ab, die schwer in Wasser, nicht in Weingeist löslich sind.

0,5425 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,0207 H_2O.

0,5218 g wasserfrei lieferten 0,2467 SO_4Ba.

	Berechnet	Gefunden
Ba	27,7	27,8
H_2O	3,5	3,5.

Löslichkeit.

100 g Lösung enthielten

nach 72 Stunden bei 20° 1,009 g wasserfreies Salz.

nach 96 Stunden bei 21° 0,842 g wasserfreies Salz.

Digitized by Google

Azoxysulfobenzolsaures Calcium, $C_{12}H_8N_2S_2O_7Ca, 3^1/_2 H_2O$. — In Wasser ziemlich leicht, in Alkohol nicht lösliche gelbe Nadeln.

0,9075 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,138 H_2O.

0,7695 g wasserfrei lieferten 0,193 CO_3Ca.

	Berechnet	Gefunden
Ca	10,1	10,0
H_2O	15,0	15,1.

Azoxysulfobenzolsaures Blei, $C_{12}H_8N_2S_2O_7Pb, H_2O$. — Aus der Lösung des Kaliumsalzes mit essigsaurem Blei abgeschieden. Gelbe mikroskopische Nadeln, ziemlich schwer in Wasser, noch weniger in Alkohol löslich.

0,440 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,016 H_2O.

0,424 g lufttrocken lieferten 0,227 SO_4Pb.

	Berechnet	Gefunden
Pb	36,7	36,7
H_2O	3,09	3,07.

Löslichkeit.

100 g Lösung enthielten

nach 48 Stunden bei 20° 2,5903 g wasserfreies Salz.

nach 72 Stunden bei 20° 2,5188 g wasserfreies Salz.

Azoxysulfobenzolchlorür, $C_{12}H_8N_2S_2O_5Cl_2$. — Es entsteht leicht beim Erwärmen des Kaliumsalzes mit Phosphorchlorid und krystallisirt aus Toluol in schönen gelbrothen schief rhombischen Säulen. In Benzol und Aether ist es leicht löslich. Schmelzpunkt 138°.

0,386 g lieferten 0,2825 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	17,97	18,1.

Beim Erhitzen des Chlorürs mit Wasser auf 140° im zugeschmolzenen Rohr war neben Azoxysulfobenzolsäure viel Hydrazosulfobenzolsäure entstanden.

Azoxysulfobenzolamid, $C_{12}H_8N_2S_2O_5(NH_2)_2$. — Das Chlorür wird mit concentrirtem Ammoniak behandelt. Gelbe monokline

Digitized by Google

Prismen mit schiefer Endfläche, sehr schwer in heifsem Wasser, leichter in Alkohol löslich. Schmelzpunkt 273°.

0,392 g lieferten 0,5235 SO_4Ba.

	Berechnet	Gefunden
S	18,0	18,3.

Zur Erkennung der Azoxysulfobenzolsäure ist besonders das bei 138° schmelzende Chlorür geeignet, welches auch immer dargestellt wurde, wenn es sich darum handelte ihre Identität festzustellen.

Die freie Azoxysulfobenzolsäure kann mit trocknem Brom erwärmt werden ohne eine Veränderung zu erleiden. — Salpetrige Säure läfst sie in wässriger Lösung unverändert.

Von reducirenden Substanzen ist die schweflige Säure, wenn die damit gesättigte wässrige oder alkoholische Lösung der Azoxysäure eingedampft wird, ohne Wirkung. — Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung geleitet reducirt die Azoxysäure zu Azosäure, welche an ihrem bei 166° schmelzenden Chlorür erkannt wurde. — Dieselbe Reduction erfolgt beim allmäligen Eintragen von Natriumamalgam in die wässrige Lösung des Natriumsalzes.

Eine saure Zinnchlorürlösung zur Lösung der freien Azoxysäure oder ihrer Salze gefügt entfärbt sie sogleich unter Erwärmung und bewirkt Reduction zu Hydrazosulfobenzolsäure, die sich bald in gut ausgebildeten farblosen Krystallen abscheidet. Diese Hydrazosulfobenzolsäure ist schon von Mahrenholtz und Gilbert beschrieben; da mir jedoch ziemlich viel derselben zu Gebote stand, habe ich mehrere Versuche wiederholt und einige neue angestellt.

Hydrazosulfobenzolsäure, $C_{12}H_{12}N_2S_2O_6$, $3\,H_2O$.

Schöne farblose Krystalle, schwer in Wasser, fast nicht in Alkohol und Aether löslich. Beim Erhitzen verbrennt sie ohne vorher zu schmelzen unter Zurücklassung poröser Kohle.

1,1425 g lufttrocken lieferten bei 180° 0,156 H_2O.

Digitized by Google

0,66 g lufttrocken lieferten bei 180° 0,0905 H_2O.
0,471 „ wasserfrei „ 0,635 SO_4Ba.
0,399 „ „ „ 0,543 „

	Berechnet	Gefunden	
S	18,6	18,5	18,6
H_2O	13,6	13,6	13,7.

Löslichkeit.

100 g Lösung enthielten
nach 24 Stunden bei 25° 0,0819 g wasserfreie Säure.
nach 72 Stunden bei 22° 0,0791 g wasserfreie Säure.

Hydrazosulfobenzolsaures Natrium, $C_{12}H_{10}N_2S_2O_6Na_2$, $3^1/_2 H_2O$. — Grofse gelbliche monokline Prismen, leicht löslich in Wasser.

0,2675 g lufttrocken lieferten bei 160° 0,0375 H_2O.
0,230 „ wasserfrei „ 0,0825 SO_4Na_2.

	Berechnet	Gefunden
Na	11,5	11,2
H_2O	13,9	14,0.

Hydrazosulfobenzolsaures Baryum, $C_{12}H_{10}N_2S_2O_6Ba$, 4 H_2O. — Schöne farblose Prismen, die an der Luft verwittern und mit der Zeit sich bräunen, ziemlich schwer löslich in Wasser.

0,665 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,0864 H_2O.
0,581 „ wasserfrei „ 0,280 SO_4Ba.
0,886 „ „ „ 0,969 CO_2 und 0,200 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	30,06	29,8
H	2,09	2,3
Ba	28,6	28,6
H_2O	13,07	13,0.

Löslichkeit.

100 g Lösung enthielten
nach 24 Stunden bei 25° 1,0139 g wasserfreies Salz.
nach 72 Stunden bei 26° 0,9648 g wasserfreies Salz.

Hydrazosulfobenzolsaures Calcium, $C_{12}H_{10}N_2S_2O_6Ca$, 4 H_2O. — Kaum gefärbte, durchsichtige monokline Prismen.

1,1345 g lufttrocken lieferten bei 160° 0,1735 H_2O.

Digitized by Google

	Berechnet	Gefunden
H_2O	16,0	16,3.

Löslichkeit.

100 g Lösung enthielten
nach 72 Stunden bei 8° 4,896 g wasserfreies Salz.
nach 120 Stunden bei 9° 3,886 g wasserfreies Salz.

Versuche zur Darstellung saurer Salze der Hydrazosäure schlugen fehl, es wurden immer wieder die neutralen Salze neben freier Säure gewonnen.

Es gelang mir eben so wenig wie Mahrenholtz und Gilbert die Hydrazosäure in Amidosäure überzuführen. — Unveränderte Hydrazosäure wurde wieder erhalten, als sie mit Zinnchlorür auf 200° erhitzt wurde, als in die ammoniakalische Lösung anhaltend Schwefelwasserstoff geleitet wurde, als sehr lange mit Zinkstaub und Kalilauge gekocht wurde, als die Lösung des Natriumsalzes acht Tage mit Natriumamalgam behandelt wurde.

Die Versuche die Hydrazosäure in die Azosäure und die Azosäure in die Azoxysäure mit übermangansaurem Kalium überzuführen gaben negative Resultate. Als zu einer Lösung des hydrazosulfobenzolsauren Kaliums die zu dieser Reaction erforderliche Menge übermangansaures Kalium gesetzt wurde, trat zwar bald Entfärbung unter Abscheidung eines Manganniederschlages ein, aber bei weitem der gröfste Theil der Hydrazosäure wurde unverändert wieder gewonnen. — Der gleiche Versuch mit azosulfobenzolsaurem Kalium ausgeführt gab ein ähnliches Resultat, auch hier war nur sehr wenig des Azosalzes verändert. — Das übermangansaure Salz oxydirt wahrscheinlich sogleich weiter bis zur Bildung von Kohlensäure, denn als von diesem Salz das vierfache der berechneten Menge angewandt wurde, waren Kohlensäure und Schwefelsäure in der Flüssigkeit leicht nachzuweisen und der beim Eindampfen bleibende Rückstand gab an Aether eine Verbindung ab, die nach dem Verdunsten des Aethers in rothen,

Digitized by Google

auf dem Wasserbade schon erweichenden krystallinischen Krusten sich abschied; die genauere Untersuchung dieses Körpers wurde aufgegeben.

Wasser wirkt bei einer Temperatur von 210° nur langsam zersetzend auf Hydrazosulfobenzolsäure ein, auch bei 240° hatte sich die Flüssigkeit allerdings braun gefärbt, aber bei weitem der gröfste Theil der Hydrazosäure war unverändert geblieben.

Mit verdünnter Salzsäure 12 bis 15 Stunden auf 230° erhitzt war noch immer sehr viel Hydrazosäure unzersetzt, neben Schwefelsäure waren aber kleine weifse, in heifsem Wasser schwer lösliche Täfelchen entstanden, die als *Benzidin* erkannt wurden. Als der Röhreninhalt mit kohlensaurem Baryum (zur Lösung der Hydrazosäure und Entfernung der Schwefelsäure) gekocht worden war, setzten sich aus der siedend heifs filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten weifse rhombische Tafeln ab, die bei 118° schmolzen und in heifser wässriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure einen Niederschlag von *schwefelsaurem Benzidin*, $C_{12}H_{12}N_2$, SO_4H_2, gaben.

0,333 g Salz lieferten 0,276 SO_4Ba.

	Berechnet	Gefunden
SO_4H_2	34,7	34,6.

Der Bildung des Benzidins geht sehr wahrscheinlich die der Benzidinschwefelsäure voraus, denn nach fünfstündigem Erhitzen der Hydrazosäure mit concentrirter Salzsäure auf 140° blieb ein Theil unverändert, aber aus dem eingedampften und mit kohlensaurem Baryum neutralisirten Filtrat schieden sich glänzende Täfelchen ab, welche die von Griefs *) beschriebenen Eigenschaften des benzidinschwefelsauren Baryums zeigten. Beim Kochen mit Ammoniak entstand ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryum und im Filtrat brachte

*) Diese Annalen **154**, 213.

Digitized by Google

Schwefelsäure einen Niederschlag von schwefelsaurem Benzidin hervor. — Beim Vergleich der rohen Formeln der Hydrazosulfobenzolsäure und Benzidinschwefelsäure ist die Entstehung dieser aus jener leicht verständlich :

$$\underset{\text{Hydrazosulfobenzolsäure}}{C_{12}H_{10}N_2(SO_3H)_2} + H_2O = \underset{\text{Benzidinschwefelsäure.}}{C_{12}H_{11}N_2(SO_3H)} + SO_4H_2$$

Obgleich nach dieser Gleichung nur Wasser an der Zersetzung theilnimmt, erfolgt sie doch nicht beim Erhitzen mit Wasser allein, sondern verlangt die Gegenwart einer anderen Säure.

Diazoverbindung der Hydrazosulfobenzolsäure.

Während die salpetrige Säure auf die Azoxy- und Azosulfobenzolsäure ohne Einwirkung ist, bildet sie mit der Hydrazosulfobenzolsäure eine Diazoverbindung. Ihre Darstellung geschieht wie die der übrigen Diazoverbindungen durch Einleiten salpetriger Säure in Wasser, in welchem fein zerriebene Hydrazosäure suspendirt ist, aber auf die Details der Darstellung und Beschreibung der Eigenschaften will ich hier nicht eingehen, weil dieses sehr ausführlich von Balentine in einer anderen Abhandlung geschehen wird. Ich habe mich darauf beschränkt die Zersetzung der Diazoverbindung mit Wasser zu studiren.

Nach Balentine besitzt die Diazoverbindung die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_4S_2O_8$, $2\,H_2O$. — Mit Wasser gekocht liefert sie unter Stickgasentwicklung Sulfophenolsäure nach der Gleichung :

$$C_{12}H_{10}N_4S_2O_8 + H_2O = 2\,C_6H_6SO_4 + 4\,N + O.$$

Der auf der rechten Seite der Gleichung stehende Sauerstoff entweicht nicht in Gasform, sondern wirkt oxydirend auf einen Theil der Substanz, woraus sich die rothe resp. braune Färbung der Lösung erklärt.

Digitized by Google

Sulfophenolsaures Baryum, $[C_6H_4(OH)SO_3]_2Ba, 2H_2O$. — Die beim Kochen der Diazoverbindung mit Wasser erhaltene Lösung wird mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, das Filtrat eingedampft und das anschiefsende Baryumsalz durch Umkrystallisiren mit Thierkohle gereinigt. — Schwach gelblich gefärbte Prismen oder Nadeln, leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich.

0,9695 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,0695 H_2O.

0,4595 g wasserfrei lieferten 0,223 SO_4Ba.

0,7775 g wasserfrei lieferten 0,850 CO_2 und 0,153 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	29,8	29,8
H	2,1	2,1
Ba	28,4	28,5
H_2O	7,0	7,2.

Sulfophenolsaures Kalium, $C_6H_4(OH)SO_3K, \frac{1}{2}H_2O$. — Aus der freien Säure durch Neutralisation oder aus dem Baryumsalz mit kohlensaurem Kalium erhalten. Sechsseitige Tafeln, die zuerst roth gefärbt sind, durch Behandlung mit Thierkohle aber farblos erhalten werden können. Sie sind in Wasser und verdünntem Alkohol leicht, in starkem Alkohol und Aether unlöslich.

0,763 g lufttrocken lieferten bei 180° 0,031 H_2O.

0,5395 g wasserfrei lieferten 0,2215 SO_4K_2.

0,357 g wasserfrei lieferten 0,400 SO_4Ba.

	Berechnet	Gefunden
K	18,4	18,3
S	15,1	15,3
H_2O	4,1	4,06.

Die Lösung der Salze gab mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure erhitzt trat der Geruch nach Chinon auf. Diese letzte Reaction macht die Parastellung der Seitenketten in der Sulfophenolsäure wahrscheinlich.

Digitized by Google

Die Sulfophenolsäure mit concentrirter Salpetersäure eingedampft giebt einen Rückstand von *Dinitrosulfophenolsäure.*

Neutrales dinitrosulfophenolsaures Kalium,

$C_6H_2(NO_2)_2(OK)(SO_3K), 2H_2O$. — Der Rückstand wird mit Kalilauge neutralisirt und das Salz mehrmals aus Wasser und Weingeist umkrystallisirt.

Schöne rothe rhombische Prismen, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich und beim Erhitzen auf dem Platinblech mit Heftigkeit verbrennend.

0,286 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,0275 H_2O.

0,2585 g wasserfrei lieferten 0,133 SO_4K_2.

0,4095 g wasserfrei lieferten 0,2772 SO_4Ba.

	Berechnet	Gefunden
K	22,8	22,9
S	9,4	9,3
H_2O	9,6	9,5.

Saures dinitrosulfophenolsaures Kalium,

$C_6H_2(NO_2)_2(OH)(SO_3K), \frac{1}{2}H_2O$. — Es entsteht beim Erwärmen eines Gemenges von sulfophenolsaurem Kalium und dem gleichen Gewichte Salpeter mit Schwefelsäure, die mit dem fünffachen Volum Wasser verdünnt ist. Durch Waschen mit wenig kaltem Wasser, Umkrystallisiren aus heifsem Wasser und Weingeist wird es vom schwefelsauren Kalium getrennt. — Gelblich gefärbte rhombische Prismen, leicht in heifsem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und in Weingeist löslich.

0,974 g lufttrocken lieferten bei 170° 0,028 H_2O.

0,574 g wasserfrei lieferten 0,164 SO_4K_2.

0,3575 g wasserfrei lieferten 0,281 SO_4Ba.

	Berechnet	Gefunden
K	12,9	12,8
S	10,6	10,7
H_2O	2,9	2,9.

Digitized by Google

3) Ueber die Diazoverbindung der Hydrazosulfobenzolsäure;

von *W. Balentine.*

Diese Diazoverbindung verhält sich in mehreren Beziehungen verschieden von den bekannten Diazoverbindungen und bietet bei der Untersuchung besondere Schwierigkeiten, deren Ueberwindung längere Zeit beanspruchte.

Ihre Darstellung geschieht auf gewöhnliche Weise. Sehr fein gepulverte Hydrazosäure wird mit Wasser übergossen und unter Umrühren salpetrige Säure eingeleitet, bis Gasentwickelung eintritt. Die Flüssigkeit wird vom Ungelösten abgegossen und mit einer grofsen Menge Weingeist (von 95 pC.) vermischt, worauf nach einigen Stunden die Diazoverbindung in weifsen Nadeln herausgefallen ist. Das Ungelöste besteht zum gröfsten Theil auch aus der Diazoverbindung, die von etwas unverändert gebliebener Hydrazosäure durch Auflösen in warmem Wasser getrennt werden kann; das Filtrat setzt beim Erkalten solidere Tafeln ab.

Viel vortheilhafter ist die Darstellung der Diazoverbindung aus dem hydrazosulfobenzolsauren Kalium, in dessen kalt gehaltene wässrige Lösung die salpetrige Säure eingeleitet wird. Die Lösung färbt sich zuerst rothbraun und nimmt später eine lichtgelbe Farbe an, ein Zeichen, dafs die Operation beendigt ist. Zur Abscheidung der Diazoverbindung rührt man tüchtig mit einem Glasstabe um oder läfst 12 Stunden in der Kälte stehen.

Aus der wässrigen Lösung setzt sich die Diazoverbindung in rhombischen Tafeln ab, nach Zusatz von Weingeist fällt sie in feinen Nadeln heraus. Die Farbe ist ein schmutziges Weifs, das mit der Zeit in Braun übergeht. Sie verpufft beim Erhitzen, löst sich ziemlich leicht in warmem Wasser, schwer

in kaltem Wasser und in Alkohol und entwickelt beim Kochen mit Wasser Stickgas.

Zur Bestimmung der Temperatur, bei welcher die Verpuffung eintritt, wurde die Diazoverbindung in einem Glasrohr zugleich mit einem Thermometer in ein Wasserbad getaucht und dieses erhitzt. Bei einem Versuch erfolgte die Explosion bei 94°, bei einem andern bei 93°.

Diese Verbindung enthält Krystallwasser, das schon bei gewöhnlicher Temperatur entweicht, wobei zugleich ein wenn auch nur geringer Austritt von Stickgas stattfindet. Die Analysen zeigen daher unter einander geringe Uebereinstimmung, und erst nachdem das Vorhandensein von Krystallwasser nachgewiesen und dem Entweichen desselben bei gewöhnlicher Temperatur Rechnung getragen worden war, konnte die Formel der Substanz festgestellt werden. — Wie leicht sie sich zersetzt lehrt der folgende Versuch :

Frisch bereitete Diazoverbindung wurde in einem Uhrglase an einem Orte, der mehrere Stunden des Tages dem directen Sonnenlichte ausgesetzt war, längere Zeit stehen gelassen und von Zeit zu Zeit der Gewichtsverlust bestimmt.

		Verlust
Ursprüngliches Gewicht	0,6137 g	
nach 2 Tagen	0,5512 g	6,7 pC.,
nach 4 Tagen	0,5412 g	11,8 pC.,
nach 6 Tagen	0,5137 g	16,3 pC.,
nach 6 Wochen	0,5107 g	16,7 pC.

Der Rückstand explodirte, als er in dem Uhrschälchen auf die warme Platte des Wasserbades gesetzt wurde; ein Beweis, dafs wenigstens noch ein Theil der Diazoverbindung unzersetzt geblieben sein mufste.

Es schien daher möglich den Krystallwassergehalt der Verbindung auf ähnliche Weise zu bestimmen, wenn nur für vollkommenen Abschlufs des Sonnenlichtes und eine möglichst niedrige Temperatur gesorgt wurde. Von der frisch bereiteten

Digitized by Google

und nur zwischen Papier abgeprefsten Diazoverbindung wurde eine gewogene Menge in einem Uhrglase unter eine Glocke über Schwefelsäure an einen Ort gestellt, dessen Temperatur ziemlich constant 8° war und jeden Tag eine Wägung ausgeführt.

Ursprüngliches Gewicht		1,0990	g.
Nach 1	Tage	1,0805	g.
„ 2	Tagen	1,0560	„
„ 3	„	1,0350	„
„ 4	„	1,0150	„
„ 5	„	0,9980	„
„ 6	„	0,9970	„
„ 7	„	0,9950	„
„ 8	„	0,9920	„

Am fünften Tage nach einem Verlust von 9,2 pC. färbten sich die Krystalle und der Gewichtsverlust betrug von jetzt an nur einige Milligramme in 24 Stunden. Es kann daraus gefolgert werden, dafs am fünften Tage das Krystallwasser ausgetreten war und nur noch Stickstoff entwich.

Ich lasse hier eine Anzahl Analysen folgen, die mit Präparaten verschiedener Darstellung und nachdem sie kürzere oder längere Zeit über Schwefelsäure gestanden hatten, ausgeführt wurden. Die Austreibung des Stickstoffs geschah durch Kochen mit Wasser und die für den gefundenen Stickstoff angegebenen Zahlen beziehen sich auf das Volum bei 0° und 760 mm. Alle unter derselben römischen Ziffer stehenden Analysen sind mit Substanz derselben Darstellung nach gleich langem Stehen über Schwefelsäure ausgeführt.

I. 0,3102 g Nadeln 24 Stunden über Schwefelsäure getrocknet lieferten 32,5 ccm N.

0,4385 g Nadeln 24 Stunden über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,4885 g SO_4Ba.

II. 0,4283 g Nadeln 30 Stunden über Schwefelsäure getrocknet lieferten 44,4 ccm N.

III. 0,4856 g Nadeln 24 Stunden über Schwefelsäure getrocknet lieferten 53,9 ccm N.

Digitized by Google

0,4799 g Nadeln 24 Stunden über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,5503 SO_4Ba.

IV. 0,3757 g Nadeln 12 Stunden über Schwefelsäure getrocknet lieferten 38,4 ccm N.

0,4447 g Nadeln 12 Stunden über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,4703 SO_4Ba.

V. 0,379 g Tafeln 12 Stunden über Schwefelsäure getrocknet lieferten 38,4 ccm N.

0,287 g Tafeln 12 Stunden über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,304 SO_4Ba.

Die folgenden Analysen wurden zu einer Zeit gemacht, als die schnelle Zersetzung der Diazoverbindung bei gewöhnlicher Temperatur noch nicht bekannt war. Wie lange nach der Darstellung die Analyse ausgeführt wurde ist deshalb nicht notirt worden, jedoch geschah es soweit erinnerlich in der Regel nach 24stündigem Stehen über Schwefelsäure.

VI. 0,4615 g Tafeln lieferten 46,7 ccm N.
0,3475 g Tafeln lieferten 0,3535 SO_4Ba.
0,308 g Tafeln lieferten 0,382 CO_2 und 0,146 H_2O.

VII. 0,373 g Nadeln lieferten 39,1 ccm N.
0,264 g Nadeln lieferten 0,292 SO_4Ba.
0,4095 g Nadeln lieferten 0,525 CO_2 und 0,102 H_2O.

VIII. 0,544 g Tafeln lieferten 0,560 SO_4Ba.
0,269 g Tafeln lieferten 0,330 CO_2 und 0,070 H_2O.

IX. 0,271 g Tafeln lieferten 0,302 SO_4Ba.
0,473 g Tafeln lieferten 0,612 CO_2 und 0,134 H_2O.

X. Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas' Methode ausgeführt lieferte 14 pC. N.

Um die Menge des Stickstoffs zu bestimmen, welche die trockne Substanz beim Erwärmen auf eine Temperatur, bei welcher Verpuffen noch nicht erfolgt, verliert, wurde eine gewogene Menge in einen gewogenen, aus einem kleinen Kölbchen mit Chlorcalciumrohr bestehenden Apparat gebracht und in einem Luftbad allmälig von 80° bis auf 120° erwärmt. Um die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft während des Versuchs zu verhüten, wurde an das Chlorcalciumrohr noch

Digitized by Google

ein zweites gefügt, aber dieses nicht mit gewogen. Der Gewichtsverlust des Apparats mufste vom abgegebenen Stickstoff herrühren, das Wasser wurde vom Chlorcalcium zurückgehalten.

XI. 0,517 g über Schwefelsäure getrocknet verloren 0,065 N.

Um den Gesammtverlust an Stickstoff und Krystallwasser beim Erhitzen der trocknen Substanz zu bestimmen, wurde eine über Schwefelsäure getrocknete gewogene Menge auf einem Uhrschälchen langsam auf 120° erhitzt.

XII. 0,482 g verloren 0,101 $H_2O + N = 20,95$ pC.
Gehalt an N angenommen zu 12,80 pC.
bleibt Krystallwasser 8,15 pC.

Es könnte noch eine grofse Zahl von Analysen mitgetheilt werden; da aber alle ganz ähnliche Resultate wie die obigen lieferten (unter letztere sind auch die mit Maximal- und Minimalwerthen aufgenommen), so sind sie der Raumersparnifs wegen weggelassen. Auch Gilbert hat früher 6 Stickstoffbestimmungen mit dieser Diazoverbindung ausgeführt, von welchen 4 zwischen 12,7 und 13,1 pC. N lieferten.

Es berechnen sich nun aus den Analysen die Formeln :

$$C_{12}H_{10}N_4S_2O_8 \text{ und } C_{12}H_{10}N_4S_2O_8, 2\,H_2O$$

d. i. eine Diazoverbindung der Hydrazosulfobenzolsäure mit und ohne Krystallwasser, deren Bildung nach der Gleichung :

$$\begin{matrix} C_6H_4\langle^{SO_3H}_{NH} \\ | \\ C_6H_4\langle^{NH}_{SO_3H} \end{matrix} + 2\,HNO_2 = \begin{matrix} C_6H_3\overset{OH}{\underset{NH}{\langle SO_3}}\rangle N \\ | \\ C_6H_3\overset{NH}{\underset{OH}{\langle SO_3}}\rangle N \end{matrix} + 2\,H_2O$$

erfolgt. Das Austreten des Krystallwassers schon bei gewöhnlicher Temperatur, das auch noch von geringen Mengen Stickstoff begleitet wird, ist Grund der mangelnden Uebereinstimmung unter den Analysen, die aber alle auf eine Diazoverbindung von obiger Formel mit wechselnden Mengen Krystallwasser passen.

Digitized by Google

	Berechnet für	
	$C_{12}H_{10}N_4S_2O_8$, $2H_2O$	$C_{12}H_{10}N_4S_2O_8$
C	32,8	35,8
H	3,2	2,5
N	12,8	13,9
S	14,6	15,9
Krystallwasser	8,3.	

	Gefunden											
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
C	—	—	—	—	—	—	34,9	32,7	35,2	—	—	—
H	—	—	—	—	—	—	2,7	2,9	3,1	—	—	—
N	13,5	13,0	13,9	12,8	12,7	12,7	13,1	—	—	14,0	12,6	—
S	15,3	—	15,7	14,5	14,6	14,0	15,2	14,2	15,3	—	—	—
Krystallwasser				—	—	—	—	—	—	—	—	8,15.

Mit dieser Formel für die Diazoverbindung findet sich auch die Zersetzung mit Wasser, bei welcher Sulfophenolsäure entsteht, im Einklang (vergl. die vorhergehende Abhandlung von Brunnemann S. 348).

Der Stickstoff der Diazoverbindung entweicht wie schon vorhin angegeben ohne Verpuffung bei einer 90° nicht übersteigenden Temperatur und es bleibt ein braunes amorphes Pulver, welches in Wasser, Weingeist, Aether, Anilin, verdünnten Säuren und kohlensauren Alkalien unauflöslich ist, sich dagegen in kaustischen Alkalien löst, ohne damit krystallisirende Verbindungen zu bilden. Entweichen aus der Diazoverbindung nur die 4N, so mufs eine Verbindung $C_{12}H_{10}S_2O_8$ zurückbleiben, mit deren procentischer Zusammensetzung die bei der Analyse des Rückstandes erhaltenen Zahlen auch einigermafsen übereinstimmen. Da mit Abgabe des Krystallwassers schon immer etwas Stickstoff entweicht und man daher annehmen mufs, dafs dann schon im geringen Mafse dieselbe Zersetzung wie beim Erwärmen mit Wasser eintritt, da ferner der braune amorphe Rückstand auf keine Weise einer Reinigung unterworfen werden konnte, so ist eine gute Uebereín-

Digitized by Google

stimmung der aus der Analyse abgeleiteten Zahlen mit den berechneten von vornherein ausgeschlossen.

Bei den Analysen wurden erhalten :

I. 0,340 g bei 100° getrocknet lieferten 0,514 CO_2 und 0,114 H_2O.
0,318 g bei 100° getrocknet lieferten 0,436 SO_4Ba.

II. 0,377 g bei 100° getrocknet lieferten 0,580 CO_2 und 0,100 H_2O.

III. 0,381 g bei 100° getrocknet lieferten 0,600 CO_2 und 0,114 H_2O.

IV. 0,315 g bei 100° getrocknet lieferten 0,490 CO_2 und 0,089 H_2O.

V. 0,348 g bei 100° getrocknet lieferten 0,495 CO_2 und 0,103 H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}S_2O_8$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	41,6	41,2	42,3	42,9	42,4	41,1
H	3,1	3,7	2,9	3,3	3,1	3,1
S	18,5	18,8	—	—	—	—

Die Diazoverbindung wird beim Erhitzen mit absolutem Alkohol bei dem Ueberdruck einer Quecksilbersäule von wenigstens 400 mm Höhe nur sehr langsam unter Stickgasentwickelung zersetzt, dabei tritt nicht wie bei den übrigen Diazoverbindungen der Geruch nach Aldehyd auf und das Zersetzungsproduct ist in dem Alkohol ganz unlöslich. Es besteht aus einer amorphen gelblich bis braun gefärbten gelatinösen Masse, die beim Trocknen über Schwefelsäure hornartig wird und einigermafsen der vorhin beschriebenen, welche beim vorsichtigen Erhitzen der Diazoverbindung gewonnen wurde, gleicht. Es zersetzt sich schon bei 120°. In Wasser, Alkohol, Aether, Anilin, verdünnten Säuren und kohlensauren Alkalien ist es unlöslich, in Kalilauge und Natronlauge, Barytwasser und Kalkwasser löst es sich unter Bildung nicht krystallisirender, in Wasser und Weingeist leicht löslicher Verbindungen.

Zahlreiche Analysen mit Producten verschiedener Darstellung ausgeführt gaben so wenig übereinstimmende Zahlen, dafs die Aufstellung einer Formel unterbleiben mufste. (Es wurden gefunden : C 41,6 bis 45,1 pC.; H 3,0 bis 4,7 pC.; S 16,1 bis 18,5 pC.)

Digitized by Google

Es ist oben bei Beschreibung der Methoden zur Darstellung der Diazoverbindung erwähnt, dafs sie sich am vortheilhaftesten durch Behandlung des hydrazosulfobenzolsauren Kaliums mit salpetriger Säure gewinnen lasse. Wird nun die Lösung, sobald Gasentwickelung eintritt und die Farbe in Gelb übergegangen ist, auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und der Krystallisation überlassen, so schiefsen schöne Krystalle von *saurem dinitrosulfophenolsauren Kalium* an. Dieselbe Säure wird erhalten, wie Brunnemann (S. 350) fand, wenn die durch Zersetzung der Diazoverbindung mit Wasser entstehende Sulfophenolsäure mit Salpetersäure behandelt wird.

Dinitrosulfophenolsäure, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)SO_3H$, $3 H_2O$.

Das saure Kaliumsalz wird nach Zusatz von etwas Schwefelsäure mit Alkohol und Aether vermischt und die vom gefällten schwefelsauren Kalium abfiltrirte Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es schiefsen grünlich gefärbte schief rhombische Prismen an, die nach dem Abpressen zwischen Papier schon rein sind. Sie lösen sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol und Aether, verlieren nicht über Schwefelsäure aber bei 100° das Krystallwasser, zersetzen sich bei 160° und verbrennen sehr lebhaft beim Erhitzen auf dem Platinblech.

0,327 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,273 CO_2 und 0,098 H_2O.

0,290 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten 22 ccm N bei 10° und 754 mm.

0,216 g getrocknet bei 100° lieferten 0,188 SO_4Ba.

	Berechnet	Gefunden
C	22,6	22,8
H	3,1	3,4
N	8,8	9,0
S	12,1	11,9.

Digitized by Google

Saures dinitrosulfophenolsaures Kalium,

$C_6H_2(NO_2)_2(OH)SO_3K, {}^1/_2H_2O$. — Schöne gelbe vierseitige Prismen, leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, wenig in concentrirtem Alkohol löslich. Beim Erhitzen auf dem Platinblech mit Heftigkeit verpuffend.

Für die Analysen wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

0,326 g lieferten bei 160° 0,0095 H_2O.

0,397 g lieferten 0,335 CO_2 und 0,058 H_2O.

0,480 g lieferten 0,408 CO_2 und 0,082 H_2O.

0,252 g lieferten 0,187 SO_4Ba.

0,323 g lieferten 0,252 SO_4Ba.

0,3665 g lieferten 29 ccm N bei 15° und 755 mm.

0,4365 g lieferten 24 ccm N bei 14° und 751 mm.

0,468 g lieferten 0,130 SO_4K_2.

0,276 g lieferten 0,0745 SO_4K_2.

	Berechnet	Gefunden	
C	23,2	23,0	23,2
H	1,3	1,6	1,9
N	9,0	9,2	9,0
S	10,3	10,2	10,7
K	12,5	12,5	12,4
Krystallwasser	2,9	—	2,9.

Neutrales dinitrosulfophenolsaures Kalium,

$C_6H_2(NO_2)_2(OK)SO_3K, 2H_2O$. — Das saure Salz wird mit Kali neutralisirt und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. Rothe rhombische Prismen, leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer in starkem Alkohol löslich.

0,440 g getrocknet über Schwefelsäure lieferten bei 180° 0,040 H_2O.

0,315 g getrocknet über Schwefelsäure lieferten 0,146 SO_4K_2.

0,379 g getrocknet über Schwefelsäure lieferten 0,231 SO_4Ba.

	Berechnet	Gefunden
K	20,7	20,8
S	8,5	8,2
H_2O	9,5	9,1.

Aus der freien Säure wurden noch durch Neutralisation

Digitized by Google

mit kohlensaurem Baryum und Blei das Baryumsalz und Bleisalz dargestellt, der Krystallwassergehalt jedoch nicht bestimmt.

Dinitrosulfophenols. Baryum, $C_6H_2(NO_2)_2{<}^{SO_3}_{O}{>}Ba, xH_2O$. — Rothes, schwierig krystallisirendes Salz, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich.

0,339 g getrocknet bei 190° lieferten 0,230 SO_4Ba.

	Berechnet	Gefunden
Ba	34,3	34,4.

Dinitrosulfophenolsaures Blei, $C_6H_2(NO_2)_2{<}^{SO_3}_{O}{>}Pb, xH_2O$. Schwierig krystallisirende bräunlich gefärbte kleine Prismen, leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich.

0,365 g getrocknet bei 170° lieferten 0,230 SO_4Pb.

	Berechnet	Gefunden
Pb	43,7	43,1.

---

4) Ueber die Dibrom- und Tetrabromhydrazosulfobenzolsäure;

von Dr. *O. Jordan.*

Die zu diesen Versuchen dienende Hydrazosulfobenzolsäure ist die in den vorhergehenden Abhandlungen beschriebene, welche ausgehend von der Metanitrosulfobenzolsäure erhalten wurde.

Ueber die gepulverte trockne Säure kann Brom abgedampft werden, ohne dafs die geringste Einwirkung stattfindet. Anders ist das Verhalten bei Gegenwart von Wasser. Wird zu der mit Wasser übergossenen gepulverten Säure Brom in kleinen Portionen gesetzt, so verschwindet die Farbe desselben

Digitized by Google

sogleich unter Erwärmung und es resultirt zuerst ein Gemenge von Dibrom- und Tetrabromhydrazosulfobenzolsäure, das bei weiterem Zusatz von Brom in braune harzige Producte übergeht, unter gleichzeitigem Auftreten des Geruchs nach Bromoform. Am leichtesten ist die vierfach-gebromte Säure zu erhalten, welche zuerst beschrieben werden soll.

Tetrabromhydrazosulfobenzolsäure,

$$C_{12}H_8Br_4N_2S_2O_6 = \begin{matrix} C_6H_2Br_2\langle^{SO_3H}_{NH} \\ | \\ C_6H_2Br_2\langle^{NH}_{SO_3H} \end{matrix}, \text{ 4 und } 2H_2O.$$

In weite Probirröhren bringt man 5 bis 10 g aufs feinste zerriebene Hydrazosulfobenzolsäure, übergiefst mit höchstens der doppelten Menge Wasser und setzt unter Umschütteln tropfenweise Brom hinzu, dessen Farbe sogleich unter schwacher Erwärmung und Braunfärbung der Lösung verschwindet. Mit dem Zusatz des Broms wird aufgehört, wenn noch ein Theil der Hydrazosäure ungelöst geblieben ist, der Inhalt der Röhren dann vereinigt, gelinde erwärmt und von der ungelösten Hydrazosäure abfiltrirt. Das braune Filtrat — zuweilen ist die Färbung sehr gering — wird concentrirt und an einem kühlen Orte stehen gelassen und die nach einiger Zeit abgeschiedenen gefärbten Krystalle der Tetrabromsäure durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle entfärbt. Die Mutterlauge liefert nach der Concentration noch mehr Krystalle dieser Säure, zuletzt bleibt aber ein brauner Syrup, den man zur Entfernung der Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade vollständig zur Trockne bringt und wie weiter unten angegeben auf die Dibromsäure verarbeitet.

Es gelingt bisweilen die Tetrabromsäure sogleich vollkommen farblos zu erhalten, wenn man mit kleinen Mengen

Digitized by Google

arbeitet, sehr langsam das Brom hinzufügt und die Lösung in ganz gelinder Wärme verdunstet.

Bei sehr langsamer Krystallisation setzt sich die Tetrabromhydrazosulfobenzolsäure in schönen durchsichtigen fast farblosen tafelförmigen Krystallen mit vielen Flächen ab, die $4 H_2O$ enthalten und langsam verwittern. Bei schnellerer Abscheidung bilden sich weifse Nadeln mit $2 H_2O$, die sehr bald verwittern. In Wasser ist die Säure leicht, in Alkohol und Aether schwerer löslich. Die Krystalle färben sich im Sonnenlichte unter Zersetzung braun. Auch bei 170° tritt Zersetzung ein, dabei nehmen die Krystalle eine schwarze Farbe an, sind in Wasser, Weingeist, Aether, Kalilauge, Salzsäure und Eisessig selbst in der Siedehitze unlöslich geworden, bilden dagegen mit concentrirter Schwefelsäure eine braune Lösung, aus der Wasser schwarze amorphe Flocken fällt. — Bei 100° entweicht das Krystallwasser vollständig.

0,9200 g lufttrocken lieferten bei 130° 0,1570 H_2O.

0,3255 g lufttrocken lieferten bei 130° 0,0265 H_2O.

0,3020 g wasserfrei lieferten 0,242 CO_2 und 0,059 H_2O.

0,5485 g wasserfrei lieferten 0,606 AgBr und 0,377 SO_4Ba.

	Berechnet	Gefunden
C	21,81	21,94
H	1,21	2,17
Br	48,48	48,84
S	9,69	9,42
$4 H_2O$	17,06	17,06
$2 H_2O$	8,53	8,14.

Die Säure bildet neutrale und saure Salze.

Tetrabromhydrazosulfobenzolsaures Ammonium, saures, $C_{12}H_7Br_4N_2S_2O_6(NH_4), 2^1/_2 H_2O$. — Die Lösung der Säure wurde in zwei gleiche Theile getheilt, der eine genau mit Ammoniak neutralisirt und nach Zufügung des andern Theils der freiwilligen Verdunstung überlassen. Fast weifse aus kleinen Prismen bestehende Krystallkrusten, leicht in heifsem, weniger in kaltem Wasser und sehr schwer in Alkohol auflöslich.

Digitized by Google

1,039 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,064 H_2O.

0,862 g wasserfrei lieferten bei der Destillation mit Kalilauge 0,0204 NH_3.

	Berechnet	Gefunden
NH_3	2,5	2,4
H_2O	6,2	6,2.

Tetrabromhydrazosulfobenzolsaures Kalium, neutrales, $C_{12}H_6Br_4N_2S_2O_6K_2$, 3 H_2O. — Die freie Säure wird mit kohlensaurem Kalium neutralisirt, zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Weingeist (von 80 pC.) umkrystallisirt. Schwach röthlich gefärbte zu Krusten vereinigte Prismen, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich.

0,8625 g lufttrocken lieferten bei 140° 0,060 H_2O.

0,3965 g wasserfrei lieferten 0,0945 SO_4K_2.

	Berechnet	Gefunden
K	10,64	10,71
H_2O	6,83	6,95.

Saures Kaliumsalz, $C_{12}H_7Br_4N_2S_2O_6K$, 1/2 und 3 H_2O. — Wie das saure Ammoniumsalz dargestellt. Die heifse concentrirte wässrige Lösung setzt beim Erkalten kleine schwach röthlich gefärbte Prismen mit 1/2 H_2O ab, bei freiwilligem Verdunsten bilden sich gröfsere Pyramiden mit 3 H_2O. Das Salz ist leicht in heifsem, schwerer in kaltem Wasser, fast nicht in Alkohol löslich.

0,6065 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,0180 H_2O.

0,7685 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,0525 H_2O.

0,5955 g wasserfrei lieferten 0,0795 SO_4K_2.

0,3804 g wasserfrei lieferten 0,0510 SO_4K_2.

0,6310 g wasserfrei mit Natronkalk geglüht lieferten 0,028 N.

	Berechnet	Gefunden	
K	5,61	6,00	5,96
N	4,01	4,43	
1/2 H_2O	1,48	1,31	
3 H_2O	7,17	6,83.	

Tetrabromhydrazosulfobenzolsaures Baryum, $C_{12}H_6Br_4N_2S_2O_6Ba$, 2 und 6 H_2O. — Die mit kohlensaurem

Digitized by Google

Baryum neutralisirte Säure setzt erst nach dem Eindampfen bis zum Syrup langsam Krystalle ab. Die wässrige Lösung mit Weingeist bis zur Trübung vermischt setzt sehr bald ziemlich grofse zusammengewachsene Prismen mit $6 H_2O$ ab; das Salz in verdünntem Weingeist (von 10 pC.) gelöst giebt kleine concentrisch vereinigte Prismen mit $2 H_2O$. Bis 130° erhitzt ist das Salz wasserfrei.

0,6865 g lufttrocken lieferten bei 130° 0,0785 H_2O.
0,3895 g lufttrocken lieferten bei 130° 0,0190 H_2O.
0,608 g wasserfrei lieferten 0,1715 SO_4Ba.
0,6255 g wasserfrei lieferten 0,4175 CO_2 und 0,069 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	18,1	18,2
H	0,8	1,2
Ba	17,2	16,6
$2 H_2O$	4,3	4,6
$6 H_2O$	11,9	11,7.

Tetrabromhydrazosulfobenzolsaures Calcium, $C_{12}H_6Br_4N_2S_2O_6Ca$, $4^1/_2 H_2O$. — Kleine schwach röthlich gefärbte nadelförmige Krystalle, leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich.

0,3125 g lufttrocken lieferten bei 130° 0,038 H_2O.
0,2745 g wasserfrei lieferten 0,0575 SO_4Ca.

	Berechnet	Gefunden
Ca	5,7	6,1
H_2O	12,4	12,1.

Tetrabromhydrazosulfobenzolsaures Blei, $C_{12}H_6Br_4N_2S_2O_6Pb$, $6 H_2O$. — Aus der wässrigen mit wenig Alkohol versetzten Lösung scheiden sich grofse, aus concentrisch gelagerten Prismen bestehende Warzen von schwach röthlicher Farbe ab, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind.

0,890 g lufttrocken lieferten bei 125° 0,115 H_2O.
0,2425 g wasserfrei lieferten 0,0860 SO_4Pb.

	Berechnet	Gefunden
Pb	23,9	24,2
H_2O	12,7	12,9.

Digitized by Google

Tetrabromhydrazosulfobenzolsaures Silber. — Die Lösung der freien Säure giebt mit Silberlösung einen Niederschlag, der ein Gemenge des neutralen und sauren Salzes ist. Die Lösung des Niederschlags in siedendem Wasser schied beim Verdunsten glänzende, scharf ausgeprägte, schief rhombische mikroskopische Säulen ab, die wasserfrei waren und 19,3 pC. Ag enthielten.

Der in einer kochenden verdünnten Lösung der Säure entstandene Niederschlag liefs unter dem Mikroskop Nadeln erkennen, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 125° nicht mehr an Gewicht verloren.

0,658 g lieferten 0,201 AgCl und 0,365 SO_4Ba.

0,7775 g lieferten 0,4655 CO_2 und 0,073 H_2O.

	Berechnet nach der Formel $C_{12}H_6Br_4N_2S_2O_6Ag_2$	Gefunden
C	16,4	16,3
H	0,7	1,4
Ag	24,7	23,0
S	7,4	7,6.

Das Salz war also das neutrale mit einer geringen Beimengung des sauren Salzes.

Die mit Ammoniak neutralisirte Säure giebt mit Silberlösung einen Niederschlag des

neutralen Salzes, $C_{12}H_6Br_4N_2S_2O_6Ag_2$, $2^1/_2\,H_2O$, der aus weifsen mikroskopischen Tafeln besteht, sich am Lichte schwärzt, kaum in Wasser, leicht in Ammoniak löslich ist.

0,449 g lufttrocken lieferten bei 110° 0,021 H_2O.

0,555 g wasserfrei lieferten 0,236 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Ag	24,7	24,4
H_2O	4,9	4,7.

Aus der Lösung des neutralen Salzes in heifser verdünnter Salpetersäure krystallisiren beim Erkalten kleine weifse zugespitzte Säulen mit $1^1/_2\,H_2O$ heraus, die das *saure Salz*, aber noch gemengt mit wenig neutralem Salze sind.

Digitized by Google

1,0985 g lufttrocken lieferten bei 120° 0,0375 H_2O.
0,4905 g wasserfrei lieferten 0,1065 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Ag	14,08	16,34
H_2O	3,40	3,41.

Das Salz schwärzt sich am Lichte, löst sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser. In Ammoniak löst es sich leicht und beim Verdunsten scheiden sich etwas grau gefärbte Prismen ab, wie es scheint von der Zusammensetzung $C_{12}H_6Br_4N_2S_2O_6Ag(NH_4)$.

Ein gut charakterisirtes *Chlorür* der Tetrabromhydrazosulfobenzolsäure konnte eben so wenig wie das der Hydrazosäure erhalten werden. Beim Erwärmen des Kaliumsalzes mit Phosphorchlorid bildet sich ein schmutzig gelbes amorphes Product, das nach dem Waschen mit Wasser in Aether gelöst aus diesem beim Verdunsten sich wieder amorph absetzte. Ueber 210° trat Schmelzung und dann sogleich Zersetzung ein.

Die *Diazoverbindung* der Tetrabromhydrazosulfobenzolsäure entsteht beim Einleiten salpetriger Säure in die kalt gehaltene Lösung der freien Säure und scheidet sich als gelber Krystallbrei aus, der mit Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wird. Die Krystalle bestehen aus kleinen gelben Tafeln, die sich sehr schwer in Wasser und Alkohol lösen und auf dem Platinblech erhitzt lebhaft verbrennen.

0,4465 g durch Kochen mit Wasser unter Druck zersetzt lieferten 27,1 ccm N (bei 0° und 760 mm) = 7,62 pC. N.

Die Formel, welche der aus der Hydrazosäure erhaltenen Diazoverbindung entspricht, würde

$$C_6HBr_2\begin{cases}OH\\ SO_3\\ NH\end{cases}\!\!>N \quad | \quad C_6HBr_2\begin{cases}NH\\ SO_3\\ OH\end{cases}\!\!>N$$

sein, deren Stickstoffgehalt von 7,79 pC. sehr nahe der gefundenen Menge kommt.

Bei der Zersetzung der Diazoverbindung mit Wasser müfste Dibromsulfophenolsäure entstehen, doch gelang es nicht das Baryum- und Kaliumsalz dieser Säure, die beide sehr leicht sich in Wasser lösten und durch Weingeist nicht krystallinisch gefällt wurden, hinlänglich rein zur Analyse zu bekommen. Auch das Zersetzungsproduct der Diazoverbindung mit Bromwasserstoff, der Zersetzungsgleichung zufolge ein Gemenge von Dibrom- und Tribromsulfophenolsäure, konnte nicht in einer zur Analyse geeigneten Form dargestellt werden.

Die wässrige Lösung der Tetrabromhydrazosulfobenzolsäure tritt beim Behandeln mit Natriumamalgam kein Brom ab.

Das neutrale tetrabromhydrazosulfobenzolsaure Silber mit Wasser mehrere Stunden auf 200 bis 210° erhitzt zerlegt sich in Bromsilber und Dibromhydrazosulfobenzolsäure nach der Gleichung :

$$C_{12}H_6Br_4N_2S_2O_6Ag_2 + 2H_2O = C_{12}H_{10}Br_2N_2S_2O_6 + 2AgBr + O_2.$$

Der Sauerstoff wirkt oxydirend auf einen Theil der Substanz. Der Inhalt der Röhren ist rothbraun gefärbt, läfst auf dem Filter Bromsilber und etwas kohlige Substanz und giebt bei der Concentration feine Nadeln der Dibromhydrazosulfobenzolsäure. Die Analysen der Salze, welche aus der auf diesem Wege gewonnenen Dibromsäure dargestellt wurden, sind unten mit A bezeichnet.

Dibromhydrazosulfobenzolsäure,

$$C_{12}H_{10}Br_2N_2S_2O_6,\ H_2O = \begin{array}{l} C_6H_3Br\begin{cases}SO_3H\\NH\end{cases} \\ \quad\quad\quad\ \ | \\ C_6H_3Br\begin{cases}NH\\SO_3H\end{cases}\end{array},\ H_2O.$$

Die letzten Mutterlaugen von der Darstellung der Tetrabromhydrazosulfobenzolsäure (siehe S. 360) werden zur Trockne gebracht, wieder in Wasser gelöst, mit basisch-essig-

Digitized by Google

saurem Blei gefällt und der Niederschlag in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte rothe Lösung giebt beim Eindampfen röthliche Nadeln der Dibromsäure, die durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle entfärbt werden. — Wie vorauszusehen ist die Ausbeute an Dibromsäure am beträchtlichsten, wenn möglichst wenig Brom zur Bromirung der Hydrazosäure angewandt wurde, denn es verwandelt sich, wie auch directe Versuche zeigten, die Dibromsäure bei Behandlung mit Brom in die Tetrabromsäure.

Die Dibromsulfobenzolsäure krystallisirt in feinen weifsen Nadeln, die sich leicht in Wasser mit schwach röthlicher Farbe, schwer in Alkohol und Aether lösen.

0,515 g lufttrocken lieferten bei 140° 0,017 H_2O.

0,4255 g wasserfrei lieferten 0,447 CO_2 und 0,0855 H_2O.

0,2610 g wasserfrei lieferten 0,1945 AgBr.

0,6150 g wasserfrei lieferten 0,5420 SO_4Ba.

0,6430 g wasserfrei lieferten 30 ccm N bei 0° und 760 mm.

	Berechnet	Gefunden
C	28,68	28,65
H	2,0	2,23
Br	31,87	31,71
S	12,74	12,20
N	5,57	5,86
H_2O	3,4	3,3.

Die Säure bildet neutrale und saure Salze.

Dibromhydrazosulfobenzolsaures Kalium, neutrales, $C_{12}H_8Br_2N_2S_2O_6K_2, H_2O$. — Die heifse wässrige Lösung der mit kohlensaurem Kalium neutralisirten Säure setzt nach Zusatz von wenig Alkohol beim Erkalten kleine, fächerförmig aneinander gelagerte gelbliche Tafeln ab. In Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

0,2665 g lufttrocken lieferten bei 140° 0,008 H_2O.

(A) 0,1985 g lufttrocken lieferten bei 140° 0,0055 H_2O.

Digitized by Google

0,2625 g wasserfrei lieferten 0,079 SO_4K_2.

(A) 0,1930 g wasserfrei lieferten 0,0570 SO_4K_2.

	Berechnet	Gefunden	
K	13,5	13,5	13,3
H_2O	3,0	3,0	2,8.

Saures, $C_{12}H_9Br_2N_2S_2O_6K, 2H_2O$. — Die Hälfte einer gegebenen Menge der Säure wird neutralisirt, dann die andere Hälfte hinzugefügt und wie beim neutralen Salz verfahren, dem das saure Salz in Form und Löslichkeit sehr ähnlich ist.

0,4545 g lufttrocken lieferten bei 120° 0,0275 H_2O.

(A) 0,3175 g lufttrocken lieferten bei 120° 0,0205 H_2O.

0,4180 g wasserfrei lieferten 0,067 SO_4K_2.

(A) 0,2970 g wasserfrei lieferten 0,0470 SO_4K_2.

	Berechnet	Gefunden	
K	7,25	7,16	7,11
H_2O	6,24	6,05	6,45.

Dibromhydrazosulfobenzolsaures Baryum,
$C_{12}H_8Br_2N_2S_2O_6Ba, 5H_2O$. — Es krystallisirt aus der heifsen concentrirten Lösung beim Erkalten in kleinen feinen, theilweise büschelförmig vereinigten weifsen Tafeln, die leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser, kaum in Alkohol löslich sind.

0,1655 g lufttrocken lieferten bei 140° 0,0210 H_2O.

0,1375 g wasserfrei lieferten 0,0500 SO_4Ba.

(A) 0,446 g lufttrocken lieferten bei 140° 0,0545 H_2O.

0,1895 g wasserfrei lieferten 0,0695 SO_4Ba.

	Berechnet	Gefunden	
Ba	21,50	21,38	21,56
H_2O	12,37	12,68	12,21.

Dibromhydrazosulfobenzolsaures Calcium,
$C_{12}H_8Br_2N_2S_2O_6Ca, 3H_2O$. — Beim Erkalten der heifsen concentrirten Lösung in feinen weifsen Nadeln krystallisirend. Löslichkeit wie die des Baryumsalzes.

Digitized by Google

0,4310 g lufttrocken lieferten bei 140° 0,0395 H_2O.
(A) 0,1620 g lufttrocken lieferten bei 140° 0,0160 H_2O.
0,3915 g wasserfrei lieferten 0,1015 SO_4Ca.
(A) 0,1460 g wasserfrei lieferten 0,0360 SO_4Ca.

	Berechnet	Gefunden	
Ca	7,40	7,62	7,25
H_2O	9,09	9,16	9,87.

Dibromhydrazosulfobenzolsaures Blei, $C_{12}H_8Br_2N_2S_2O_6Pb$, $4H_2O$. — Beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung in glänzenden kleinen fast weifsen Blättern krystallisirend. Löslichkeit wie bei dem vorhergehenden Salze.

0,3025 g lufttrocken lieferten bei 135° 0,0275 H_2O.
(A) 0,2810 g lufttrocken lieferten bei 135° 0,0255 H_2O.
0,2315 g wasserfrei lieferten 0,0990 SO_4Pb.
(A) 0,2505 g wasserfrei lieferten 0,1080 SO_4Pb.

	Berechnet	Gefunden	
Pb	29,27	29,21	29,45
H_2O	9,24	9,09	9,07.

Dibromhydrazosulfobenzolsaures Silber, $C_{12}H_8Br_2N_2S_2O_6Ag_2$, $3^1/_2 H_2O$. — Schmutzig weifse mikroskopische Prismen, leicht löslich in Wasser, am Lichte sich schwärzend.

0,9785 g lufttrocken lieferten bei 105° 0,0785 H_2O.
0,4230 g wasserfrei lieferten 0,2250 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Ag	30,17	30,55
H_2O	8,08	8,02.

Das *Chlorür* dieser Säure liefs sich nicht darstellen. Die *Diazoverbindung* der Dibromhydrazosulfobenzolsäure setzt sich beim Einleiten salpetriger Säure in die kalt gehaltene wässrige Lösung in gelben kleinen rhombischen Säulen ab, die nach dem Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure bei circa 90° verpuffen und mit Wasser erhitzt Stickgas entwickeln. Die Zusammensetzung wird wahrscheinlich :

Digitized by Google

$$\begin{array}{l} C_6H_2Br\begin{cases} OH \\ SO_3 \\ NH \end{cases} \!\!>\!\! N \\ \qquad\qquad\quad | \quad , 2H_2O \\ C_6H_2Br\begin{cases} NH \\ SO_3 \\ OH \end{cases} \!\!>\!\! N \end{array}$$

sein, welche 9,4 pC. N verlangt; gefunden wurden 9,22 pC. N.

Das dibromhydrazosulfobenzolsaure Silber mit Wasser längere Zeit auf 220° erhitzt wird zersetzt unter Abscheidung von etwas Bromsilber, mehr metallischem Silber und einer kohligen Masse. In der abfiltrirten braunrothen Flüssigkeit war kein Silber mehr enthalten, auch Hydrazosäure war in derselben nicht nachzuweisen, beim Abdampfen setzten sich feine weifse Nadeln ab, die leicht in heifsem Wasser, schwerer in kaltem und in Alkohol löslich waren. — Diese schienen unveränderte Dibromsäure zu sein, wofür der Baryumgehalt des daraus dargestellten Baryumsalzes, wenn auch nicht der Krystallwassergehalt sprach.

0,1340 g lufttrocken lieferten bei 130° 0,009 H_2O.

0,1210 g wasserfrei lieferten 0,0440 SO_4Ba.

	Berechnet	Gefunden
Ba	21,50	21,38
$2^1/_2 H_2O$	6,59	6,71.

Die geringe Menge des Salzes gestattete keine genauere Untersuchung.

Digitized by Google

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Halle a. S.

(Eingelaufen den 1. April 1880.)

109. Ueber die Verbindung der Thonerde mit Kohlensäure und Ammoniak;

von *Max Barth*, stud. phil. in Halle.

In Betreff der Zusammensetzung des Niederschlags, welcher durch Fällen einer Alaunlösung mittelst kohlensauren Ammoniaks entsteht, sind sehr verschiedene Angaben gemacht worden. Bley*) beobachtete schon, dafs die aus Alaunlösung durch kohlensaure Alkalien gefällten Niederschläge neben Thonerde, Kohlensäure und etwas Schwefelsäure, oft auch Ammoniak enthielten. Jedoch ist aus seiner Arbeit nicht klar ersichtlich, unter welchen Umständen ein ammoniakhaltiger- und ein ammoniakfreier Niederschlag entsteht.

Muspratt**) stellt die Zusammensetzung dieses Niederschlages durch die Formel $3 Al_2O_3, 2 CO_2 + 16 H_2O$ dar. Nach ihm enthält derselbe, wenn er sorgfältig ausgewaschen ist, kein Ammoniak.

Rose***) bestätigt dagegen die Angaben Bley's in Bezug auf den Ammoniakgehalt dieses Niederschlages, er giebt für den von ihm analysirten Körper die Zusammensetzung an :

$$Al_2O_3 + (NH_4)_2O + 2 CO_2 + 4 H_2O.$$

Nach Rose haben sich noch mehrere Chemiker mit der Untersuchung der Niederschläge beschäftigt, welche kohlensaure Alkalien in Thonerdelösungen hervorbringen. Meistens wurde jedoch kohlensaures Natron zur Fällung benutzt. Diefs

*) Journal für praktische Chemie **39**, 1.

) Diese Annalen **72, 120.

***) Pogg. Ann. **91**, 461.

Digitized by Google

gilt von den Untersuchungen Barrat's*), Wallace's**) und Parkmann's***).

Dagegen stellte Langlois†) für den Niederschlag, der aus einer Lösung eines Thonerdesalzes durch kohlensaures Ammoniak gefällt wird, die Formel auf :

$$3(Al_2O_3, CO_2) + 5(Al_2O_3, 8H_2O),$$

ohne einen etwaigen Ammoniakgehalt zu berücksichtigen. Dasselbe thun neuerdings Urbain und Renoul††), welche die Verbindung, die aus Alaun in der Kälte durch kohlensaures Ammoniak gefällt wird, für basisch kohlensaure Thonerde $CO_2 + 2Al_2O_3 + 8H_2O$ halten, also auch das Vorkommen von Ammoniak in dem Niederschlage ignoriren.

Um mich von der Richtigkeit dieser Angaben, wonach eine kohlensaure Thonerde, die frei ist von jeder anderen Basis, existiren soll, zu überzeugen, wiederholte ich die Darstellung des Niederschlages genau nach der Vorschrift von Urbain und Renoul, mit dem Unterschiede, dafs ich den Niederschlag aus Chloraluminiumlösung fällte, weil, wie schon lange bekannt, der aus Alaunlösung direct dargestellte Niederschlag stets Schwefelsäure enthält.

Zu diesem Zwecke wurde eine heifse Lösung von kohlensaurem Ammoniak mit einer ebenfalls heifsen Lösung von Alaun versetzt und zwar derart, dafs erstere Lösung im Ueberschufs vorhanden war. Der Niederschlag wurde mit heifsem Wasser so lange decantirt, bis das Waschwasser auf Schwefelsäure keine Reaction mehr gab. Der Niederschlag wurde sodann in Salzsäure gelöst und die kalte Lösung mit einer

---

*) Journal für praktische Chemie **82**, 61.

**) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1858, 70.

***) Journal für praktische Chemie **89**, 116.

†) Diese Annalen **100**, 374.

††) Journ. de Pharm. et de Chim. [4] **30**, 340.

Digitized by Google

gleichfalls kalten Lösung von kohlensaurem Ammoniak gefällt, in ganz gleicher Weise, wie es Urbain und Renoul thaten.

Der ausgefallene Niederschlag wurde mit kaltem Wasser durch Decantiren so lange ausgewaschen, bis das mit Salpetersäure angesäuerte Waschwasser mit salpetersaurem Silber kein Opalisiren mehr zeigte. Hierauf wurde filtrirt, der Niederschlag noch einige Male auf dem Filtrum mit kaltem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Aufser einer sehr geringen Menge Chlor, die in dem Niederschlage nachgewiesen werden konnte, wurde die Anwesenheit des Ammoniaks, aber die Abwesenheit von Schwefelsäure in diesem Präparate durch qualitative Versuche bestimmt nachgewiesen.

Die Analysen ergaben für die Thonerde und Kohlensäure folgende Zahlen :

1. 0,312 g lieferten nach dem Glühen im Gebläse 0,121 Thonerde.
2. 0,7857 g lieferten 0,1524 Kohlensäure.
3. 0,4194 g lieferten 0,1616 Thonerde.
4. 0,5742 g lieferten 0,1100 Kohlensäure.

	1.	2.
Thonerde	38,78 pC.	38,53 pC.
Kohlensäure	19,40 pC.	19,16 pC.

Bei der analytischen Untersuchung einer zweiten Probe, die in gleicher Weise dargestellt wurde, stellten sich folgende Resultate heraus.

0,2927 g lieferten 0,1096 Thonerde.
0,7902 g lieferten 0,1399 Kohlensäure.
0,6419 g lieferten 0,4174 Platinsalmiak.

Thonerde	37,44
Kohlensäure	17,70
Ammoniak	4,92
Wasser (Verlust)	39,94
	100,00.

Aus den Versuchsresultaten von Urbain und Renoul darf demnach nicht der Schlufs gezogen werden, dafs der von

Digitized by Google

ihnen analysirte Niederschlag der Formel $CO_2 + 2 Al_2O_3 + 8 H_2O$ gemäfs zusammengesetzt gewesen sei, da sie nicht angeben, ihn auf einen etwaigen Gehalt an Ammoniak geprüft zu haben, und der nach ihren Angaben von mir dargestellte Niederschlag Ammoniak enthält. Es ist nicht einzusehen, weshalb der von ihnen dargestellte frei davon gewesen sein sollte. Auch auf einen Gehalt an Schwefelsäure scheinen sie ihn nicht geprüft zu haben, obgleich bekannt ist, dafs der durch Alkalien aus dem schwefelsauren Salze der Thonerde entstandene Niederschlag stets diese Säure enthält. Was die Constitution des Niederschlags anbetrifft, so ergiebt sich schon aus den verschiedenen Resultaten, welche bei zwei Darstellungen erhaltene Niederschläge bei der Analyse ergaben, dafs er nicht als eine chemische Verbindung, sondern als ein Gemenge zu betrachten ist. Die Ueberzeugung, dafs dem so ist, drängt sich noch weit mehr auf, wenn man die analytischen Resultate aller bisher damit ausgeführten Analysen vergleicht.

Der Niederschlag kann nicht etwa ein Gemenge von Thonerdehydrat mit kohlensaurem Ammoniak sein, weil diese leicht lösliche Substanz durch das anhaltende Auswaschen mit vielem Wasser sicherlich entfernt war. Er mufs offenbar eine kohlensaure Ammoniakthonerde enthalten, welcher sich Thonerdehydrat, vielleicht auch kohlensaure Thonerde beigemengt hat. Der Nachweis der Existenz einer reinen, aufser Kohlensäure und Thonerde nur noch Wasser enthaltenden kohlensauren Thonerde ist also bis heute noch nicht geführt.

Halle, den 8. März 1880.

---

110. Notiz über Diäthylidenlactamidsäure;

von *W. Heintz.*

In einer Arbeit „über die verschiedenen Nitrile aus Blausäure und Aethylaldehydammoniak", welche Erlenmeyer *) auf Grund der Versuche des Dr. S. C. Passavant veröffentlicht, theilt derselbe die Darstellung der Diäthylidenlactamidsäure aus α-Imidopropionitril mit, welches durch Einwirkung von Aldehydammoniak auf Blausäure beim Ansäuern mit Salz-

*) Diese Annalen **200**, 129.


Digitized by Google

säure entsteht. Die Auffindung desselben giebt erst volle Klarheit über die Art der Bildung der Diäthylidenlactamidsäure.

Bekannt aber ist die Aethylidendilactamidsäure längst. Schon vor 9 Jahren habe ich *) sie kennen gelehrt, und vor 7 Jahren die ausführlichere Untersuchung publicirt. Ich zweifle um so weniger, dafs die mir damals vorliegende Säure identisch ist mit derjenigen, über welche jetzt Erlenmeyer berichtet, als sie auch durch Einwirkung von Salzsäure auf Aldehydammoniak und Blausäure erhalten worden ist, jedoch in einer Weise, bei der die Zwischenproducte nicht beobachtet wurden, vielmehr sofort das Endproduct der Reaction, die Diäthylidenlactamidsäure, entstanden war. Die Umstände, unter denen die von mir untersuchte Säure sich gebildet hatte, zu präcisiren, war ich nicht im Stande, weil das Rohproduct in einer chemischen Fabrik, also nicht unter meinen Augen dargestellt worden war. Es ist mir sehr erfreulich, dafs nun durch Erlenmeyer's Mittheilung der Weg klar gelegt ist, auf welchem man zu der von mir entdeckten Diäthylidenlactamidsäure gelangen kann. Auch die Nitrosodiäthylidenlactamidsäure oder, wie ich sie um der Abkürzung des etwas langen Namens willen genannt habe, die Nitrosodidenlactamidsäure, von der Erlenmeyer sagt, dafs sie sich jedenfalls aus der α-Imidopropionsäure (Diäthylidenlactamidsäure) werde gewinnen lassen, ist daraus von mir dargestellt worden. In der zuletzt citirten Abhandlung (S. 59) findet man die vollständige Untersuchung des Kalksalzes dieser Säure.

Es ist zu bedauern, dafs Erlenmeyer meine Arbeit unbekannt gewesen ist. Sonst würde er Dr. Passavant ohne Zweifel veranlafst haben, solche Verbindungen der Didenlactamidsäure darzustellen, deren Eigenschaften durch meine Untersuchung schon bekannt waren. Dadurch mufste sich der strenge Beweis der Identität beider Säuren ergeben.

Unter den freilich nur spärlichen Angaben von Erlenmeyer über die Eigenschaften der Säure selbst und ihres Kalk- und Barytsalzes findet sich indessen keine, welche entschieden gegen diese Identität spräche.

Halle, den 11. März 1880.

---

*) Diese Annalen **160**, 35 und **165**, 44.

Geschlossen am 11. Mai 1880.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

Digitized by Google

Digitized by Google

10 2810 — S

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google



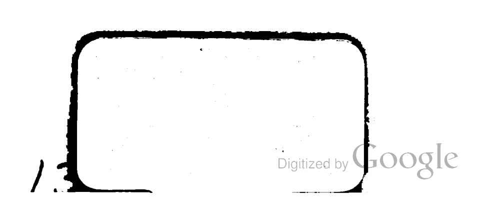
FOR REFERENCE

NOT TO BE TAKEN FROM THE ROOM

CAT. NO. 23 012



PRINTED IN U.S.A.



Digitized by Google


Digitized by Google